THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE 1,3 - KOHLENSTOFFWANDERUNGEN IN DEN SYSTEMEN BICYCLO (2.1.1) HEX-2-EN, BICYCLO (3.1.0) HEX-2-EN UND BICYCLO (4.1.0) HEPT-2-EN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
HANS-JOACHIM MARKWITZ
aus Herne

Bochum 1981

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544708_0046

THERMISCHE UND PHOTOCHEMISCHE 1,3-KOHLENSTOFF-WANDERUNGEN IN DEN SYSTEMEN BICYCLO{2.1.1}HEX-2-EN, BICYCLO{3.1.0}HEX-2-EN UND BICYCLO{4.1.0}-HEPT-2-EN

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie der
Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Hans-Joachim Markwitz
aus Herne

Bochum 1981

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Prof. Dr. F.-G. Klärner
Korreferent: Prof. Dr. W. Kirmse
Tag der mündl. Prüfung: 30. Oktober 1981

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1977 bis August 1980 im Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner, danke ich für das Thema dieser Arbeit, für die stets gewährte Unterstützung bei der Durchführung und anregende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. W. R. Roth danke ich für die großzügige Unterstützung mit Institutsmitteln.

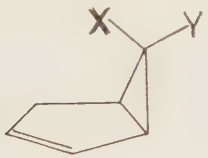
Inhaltsverzeichnis

		Seite
1	Einleitung	1
2	Durchführung der Arbeit	9
2.1	Bicyclo{3.1.0}hex-2-en — Bicyclo{2.1.1}hex-2-en	9
2.1.1	Die bisher bekannten thermischen Eigenschaften dieser Systeme	9
2.1.2	Problemstellung	21
2.1.3	Synthese der diastereomeren Bicyclo{2.1.1}hex-2-en-5-carbonitrile 17a, 17a'	25
2.1.4	Synthese der diastereomeren Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonitrile 1e, 1e'	34
2.1.4.1	Synthese von razemischem und optisch aktivem 1e	34
2.1.4.2	Synthese von razemischem 1e'	37
2.1.5	Synthese von razemischem 3-Deuterobicyclo{3.1.0}-hex-2-en-6-exo-carbonitril 1e'-3-d	40
2.1.6	Thermolyse der diastereomeren Nitrile 17a und 17a'	46
2.1.7	Thermolyse der diastereomeren Nitrile 1e und 1e'	50
2.1.8	Thermolyse des optisch aktiven Nitrils (+)-1e	56
2.1.9	Thermolyse des deuterierten Nitrils 1e'-3-d	60
2.1.10	Photolyse der diastereomeren Bicyclo{2.1.1}hex-2-en-5-carbonitrile 17a, 17a'; der diastereomeren Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonitrile 1e, 1e' und des optisch aktiven Nitrils (+)-1e	83
2.1.10.1	Die bisher bekannten photochemischen Eigenschaften dieser Systeme	83
2.1.10.2	Photolyse der Nitrile 17a, 17a'	86
2.1.10.3	Photolyse der Nitrile 1e, 1e'	92
2.1.10.4	Photolyse des optisch aktiven Nitrils (+)-1e	94
2.1.11	Diskussion der Ergebnisse aus Abschnitt 2.1.6 bis 2.1.10	95
2.2	Bicyclo{4.1.0}hept-2-en — Bicyclo{2.2.1}hept-2-en	104
2.2.1	Die bisher bekannten thermischen Eigenschaften dieser Systeme	104

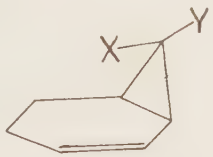
2.2.2	Synthese der diastereomeren Bicyclo{4.1.0}hept-2-en-7-carbonitrile 2c und 2c' und der Bicyclo-{2.2.1}hept-2-en-7-carbonitrile 69a und 69a'	108
2.2.2.1	Synthese von 2c und 2c'	108
2.2.2.2	Synthese von 69a und 69a'	110
2.2.3	Thermolyse der Bicyclo{4.1.0}hept-2-en-7-carbonitrile 2c, 2c' im statischen System	114
2.2.3.1	Identifizierung der Reaktionsprodukte	114
2.2.3.2	Kinetik der Thermolyse von Nitril 2c, 2c'	115
2.2.4	Photolyse des Nitrils 2c'	120
2.2.5	Diskussion der Ergebnisse aus Abschnitt 2.2.3 und 2.2.4	122
3	Zusammenfassung	126
4	Beschreibung der Versuche	133
5	Anhang	216
6	Literaturverzeichnis	265

1. Einleitung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit thermischen und photochemischen Umlagerungen von Bicyclo{3.1.0}hex-2-enen und Bicyclo-{4.1.0}hex-2-enen vom allgemeinen Typ 1 bzw. 2.



1



2

Beide Systeme besitzen eine Vinylcyclopropan-Einheit, die die Reaktivität des Systems entscheidend beeinflußt.

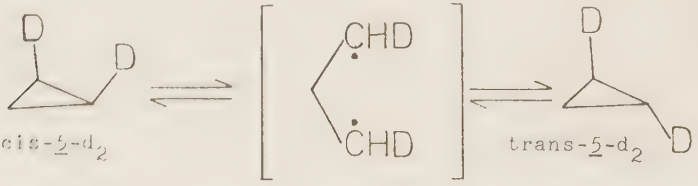
Zunächst sollen daher die bisher bekannten Eigenschaften von Vinylcyclopropanen beschrieben werden, soweit sie für das Verständnis der Problemstellung dieser Arbeit notwendig sind.

Vinylcyclopropan (3) lagert sich bei Temperaturen um 360° C zu Cyclopenten (4) um[1)].

3 4

Die Aktivierungsbarriere der in letzter Zeit auch mehrfach präparativ zum Aufbau von Fünfringen genutzten Umlagerung[2)] wurde zu E_a=49,6 kcal/Mol (log A=13,5) bestimmt[1a,b)] und ist

um 15,45±0,5 kcal/Mol geringer als die des C-C-Bindungsbruchs im Cyclopropanring. Die Dissoziationsenergie einer Cyclopropanbindung wurde aus der geometrischen cis-trans-Isomerisierung von 1,2-Dideuterocyclopropan (5-d_2) abgeleitet[3]:

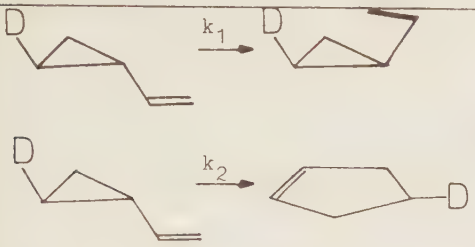
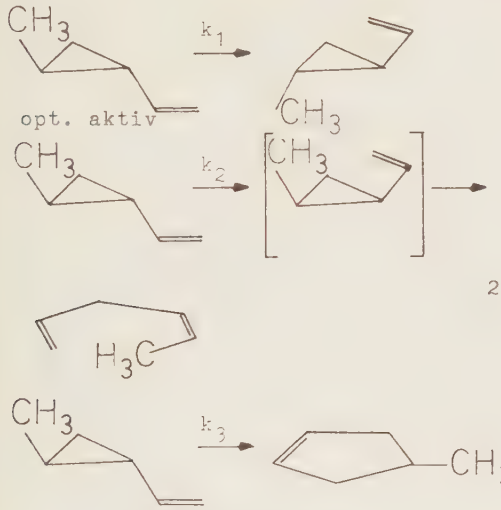
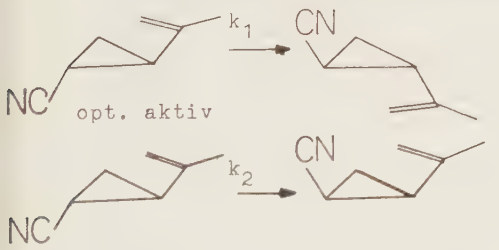
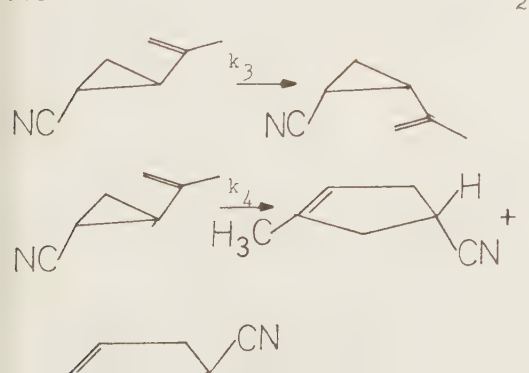


Die Diastereomerisierungs-sowie die Enantiomerisierungsprozesse sind eingehend an vielen unterschiedlich substituierten Cyclopropansystemen untersucht worden. Übereinstimmend wird in jedem Falle ein Trimethylen-Diradikal als Zwischenstufe oder Übergangszustand angenommen. Eine aktuelle und ausführliche Diskussion zu diesem recht komplexen Problem der "einfachen" Öffnung und Bildung einer Cyclopropanbindung findet man in Literatur[4].

Für die Umlagerung 3 ⟶ 4 wird ebenfalls ein diradikalischer Prozess angenommen. Die gegenüber dem 1,2-Dideuterocyclopropan (5-d_2) geringere Aktivierungsbarriere wird mit der Allylresonanzstabilisierung des intermediären Diradikals erklärt.[1,5]

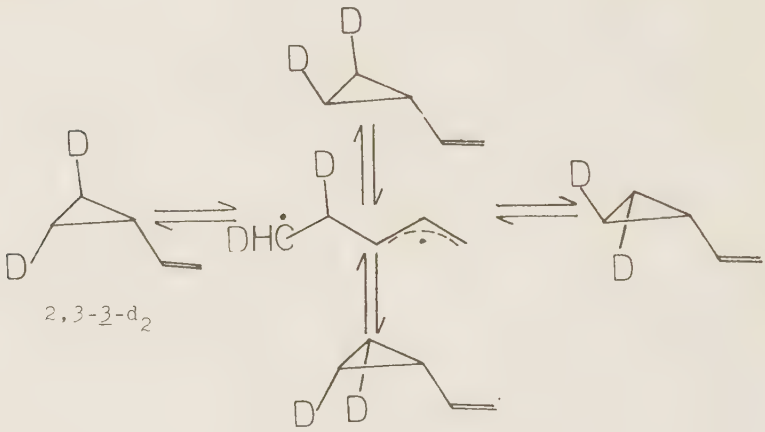
Diese Interpretation der Umlagerung 3 ⟶ 4 wird durch stereochemische Untersuchungen unterstützt. Die Analyse des stereochemischen Verlaufes wird allerdings dadurch erschwert, daß in den bisher untersuchten Fällen die geometrische Isomerisierung (Enantiomerisierung und Diastereomerisierung) der Ausgangscyclopropane schneller abläuft als die Umlagerung zu Cyclopentenen. In Tabelle 1 sind hierfür Beispiele aufgeführt:

Tabelle I: Umlagerung von Vinylcyclopropanen.

Reaktion	t {°C}	k {s^{-1}}	Lit.
	220	k_1/k_2 ca. 46	6,9
	268,5	$(k_1+k_2)/k_3$ ca. 28	7
	217	$(k_1+k_2+k_3)/k_4$ ca. 41,2	8
			

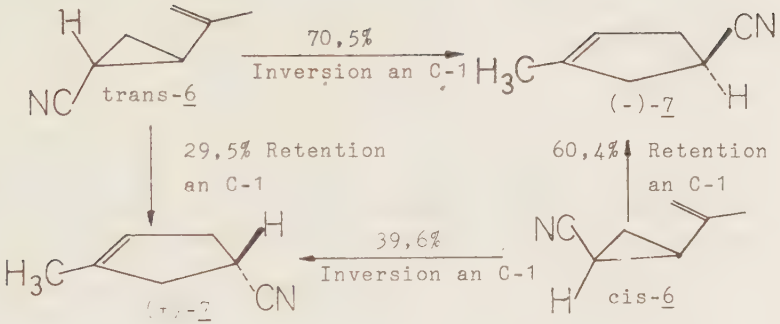
Willcott und Cargle[10] konnten am Beispiel von 2,3-cis-Dideuterovinylcyclopropan (2,3-3-d_2) zeigen, daß während der Umlagerung die stereochemische Integrität an zwei Zentren verloren geht (Schema 1).

Schema 1



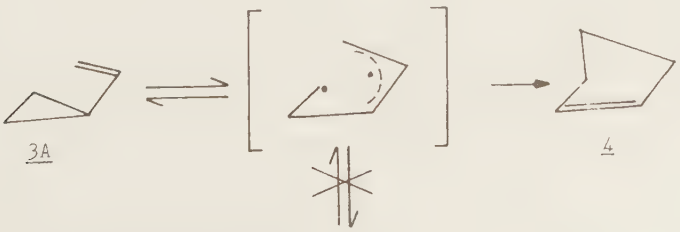
Doering und Sachdev haben den stereochemischen Verlauf am wandernden Cyclopropankohlenstoff C-1 mit Hilfe der optisch aktiven Nitrile trans-6 und cis-6 untersucht. Obwohl auch in diesen Fällen die Diastereomerisierungs-und Enantiomerisierungsprozesse schneller als die Umlagerungen zu (+)-7 und (-)-7 erfolgen, konnten die Autoren die Stereochemie der Umlagerung aus der Extrapolation von kleinen Umsätzen auf die Reaktionszeit t=0 ableiten[8]. (Schema 2)

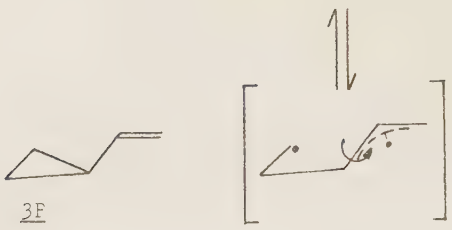
Schema 2



Die in Schema 2 festgehaltenen Ergebnisse zeigen einen stereounspezifischen Verlauf der Umlagerung. Allerdings wurde, ausgehend von cis-6 bzw. trans-6 ein etwas unterschiedliches Produktverhältnis gefunden. Diese Ergebnisse sprechen für einen diradikalischen Verlauf der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung.

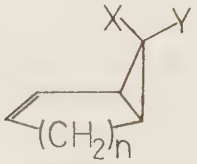
Wie schon in Tabelle I gezeigt, ist die geometrische Isomerisierung des Cyclopropans in der Regel schneller als die Umlagerung zum Cyclopenten, obwohl der letzte Prozess stark exotherm ist, da hier die Dreiringspannung weitgehend frei wird. Als mögliche Erklärung hierfür werden häufig konformative Effekte im Vinylcyclopropan herangezogen. Nur in der stereochemisch ungünstigen cisoiden Konformation 3A kann die Umlagerung zum Cyclopenten (4) ablaufen, während die transoide Konformation 3B nur wieder den Dreiringschluß und damit die geometrische Isomerisierung zuläßt.





3F

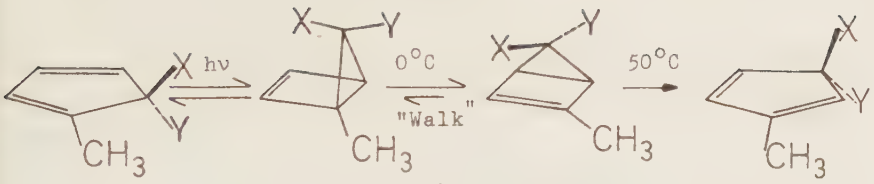
Im Falle der bicyclischen Verbindungen vom Typ 8 liegt eine Vinylcyclopropan-Einheit vor, bei der durch die Klammer eine cisoide Konformation der Doppelbindung "eingefroren" ist.



8 (n=0,1,2,...)

Wenn die oben angegebene Interpretation richtig ist, dann sollte in diesen Systemen bevorzugt die Vinylcyclopropan-Umlagerung und nicht die geometrische Isomerisierung ablaufen.

Die Umlagerung des Bicyclo{2.1.0}pentens (8, n=0), die parallel zu unseren Untersuchungen von F. Adamsky studiert wurde[12], scheint diese Erklärung zu bestätigen. Tatsächlich beobachtet man hier nur "Walk-Umlagerung" 9a,b ⟶ 10a,b und elektrocyclische Ringöffnung zu den entsprechend substituierten Cyclopentadienen 11a,b und 12a,b. Eine konkurrierende Epimerisierung an C-5 wird nicht gefunden. Allerdings erfolgt die "Walk-Umlagerung" bei sehr viel milderen Bedingungen (0°C), als die Umlagerung eines entsprechend substituierten Vinylcyclopropans (220-280°C).



12 9 10 11

a) X,Y = CH_3, CO_2CH_3 9a ⟶ 10a $\Delta G^{\ddagger}_{0^\circ C} = 21{,}7$ kcal/Mol

b) X,Y = CH_3, CN 9b ⟶ 10b $\Delta G^{\ddagger}_{0^\circ C} = 21{,}9$ "

Die geringe Gibbs-Aktivierungsenergie und der stereochemisch einheitliche Verlauf sprechen dafür, daß die "Walk-Umlagerung" ein Orbitalsymmetrie-kontrollierter Prozess ($\pi_s^2 + \sigma_a^2$) ist. Die geringe Gibbs-Aktivierungsenergie dürfte sicherlich teilweise auf eine anomal hohe Grundzustandsenthalpie des Bicyclo{2.1.0}pentens zurückzuführen sein. Die olefinische Doppelbindung von Bicyclo{2.1.0}penten hat eine um 10 kcal/Mol höhere Hydrierwärme als die von ungestörten Cyclobuten-Derivaten (z.B. Bicyclo{2.2.0}hex-2-en und Bicyclo{3.2.0}hep-6-en)[13]. Diese zusätzliche Grundzustandsenergie, die auf die antiaromatische Destabilisierung des Bicyclo{2.1.0}pentens als "Homocyclobutadien" zurückgeführt wird, muß bei der Resonanzstabilisierung des Übergangszustandes der "Walk-Umlagerung" mit berücksichtigt werden.

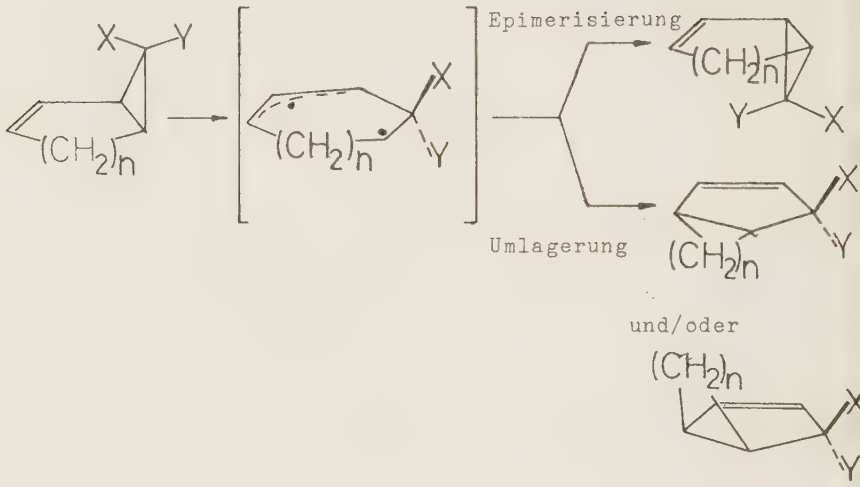
Die Entscheidung ist daher hier nicht ohne weiteres möglich, ob die "Walk-Umlagerung" konzertiert oder analog zu den offenkettigen Vinylcyclopropansystemen diradikalisch verläuft.

Bei den bicyclischen Vinylcyclopropanderivaten 8 (n=1) und 8 (n=2) sollte die Reaktivität nicht durch solche Grundzustandseigenschaften beeinflußt werden. In beiden Systemen sind jeweils zwei Reaktionskanäle möglich. Zum einen der Bruch der zentralen Cyclopropanbindung, zum anderen Öffnung einer peripheren Cyclopropanbindung und zwar wahrscheinlich der vinylsubstituierten Bindung. In Schema 3 werden die formalen Reak-

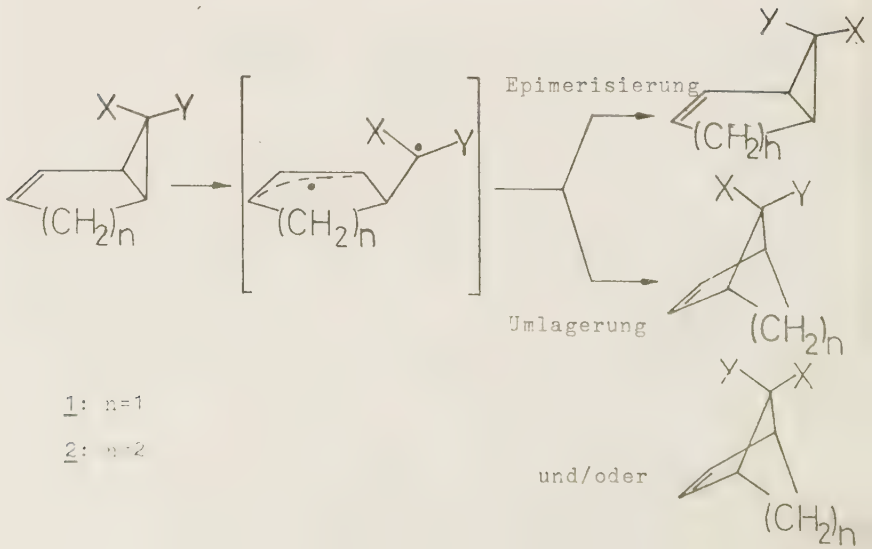
tionsmöglichkeiten gezeigt:

Schema 3

a) Öffnung der zentralen Bindung:



b) Öffnung der peripheren Bindung:



1: n=1

2: n=2

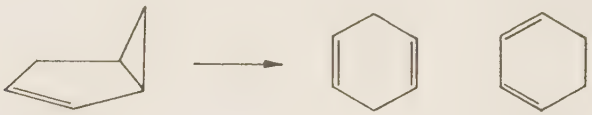
Zur besseren Illustration werden diradikalische Prozesse formuliert, die jedoch keine Aussage zum Mechanismus implizieren sollen.

2. Durchführung der Arbeit

2.1. Bicyclo{3.1.0}hex-2-en —— Bicyclo{2.1.1}hex-2-en

2.1.1. Die bisher bekannten thermischen Eigenschaften dieser Systeme

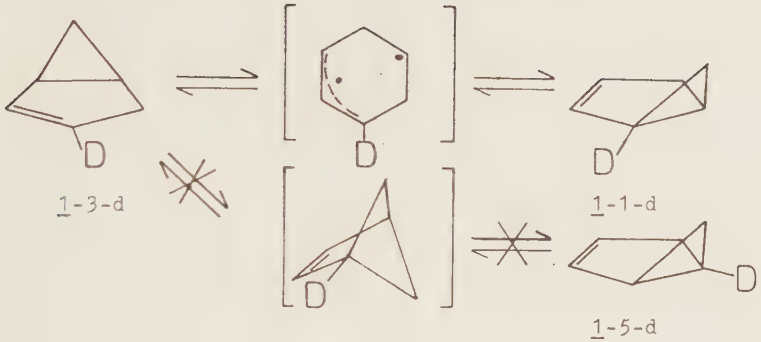
Beim Stammsystem, dem Bicyclo{3.1.0}hex-2-en 1a (X=Y=H) ist durch das Fehlen geeigneter Substitutienten eine Entscheidung nicht möglich, ob ein Bruch der zentralen oder peripheren Bindung erfolgt. Die Umlagerung ist in jedem Falle entartet. Die nicht entartete Vinylcyclopropanumlagerung zum Bicyclo-{2.1.1}hex-2-en ist aus thermodynamischen Gründen auszuschliessen. Bei Temperaturen um 300° C erfolgt unter Wasserstoffverschiebung Isomerisierung zum Cyclohexadien-(1,4) 13 und Cyclohexadien-(1,3) 14 [14].



1a 13 14

Daß beim Stammsystem die Umlagerung durch Bruch der zentralen Bindung erfolgt, konnten Roth und Humbert[15] sowie Cooke und Andrews[16] mit spezifisch deuteriummarkierten Verbindungen zeigen. Sie konnten eine entartete Umlagerung des Systems nachweisen, die gemäß Schema 4 abläuft. Die entartete Umlagerung mit dem Bicyclo{2.1.1}hex-2-en als Zwischenstufe kann in diesem System offensichtlich nicht konkurrieren.

Schema 4

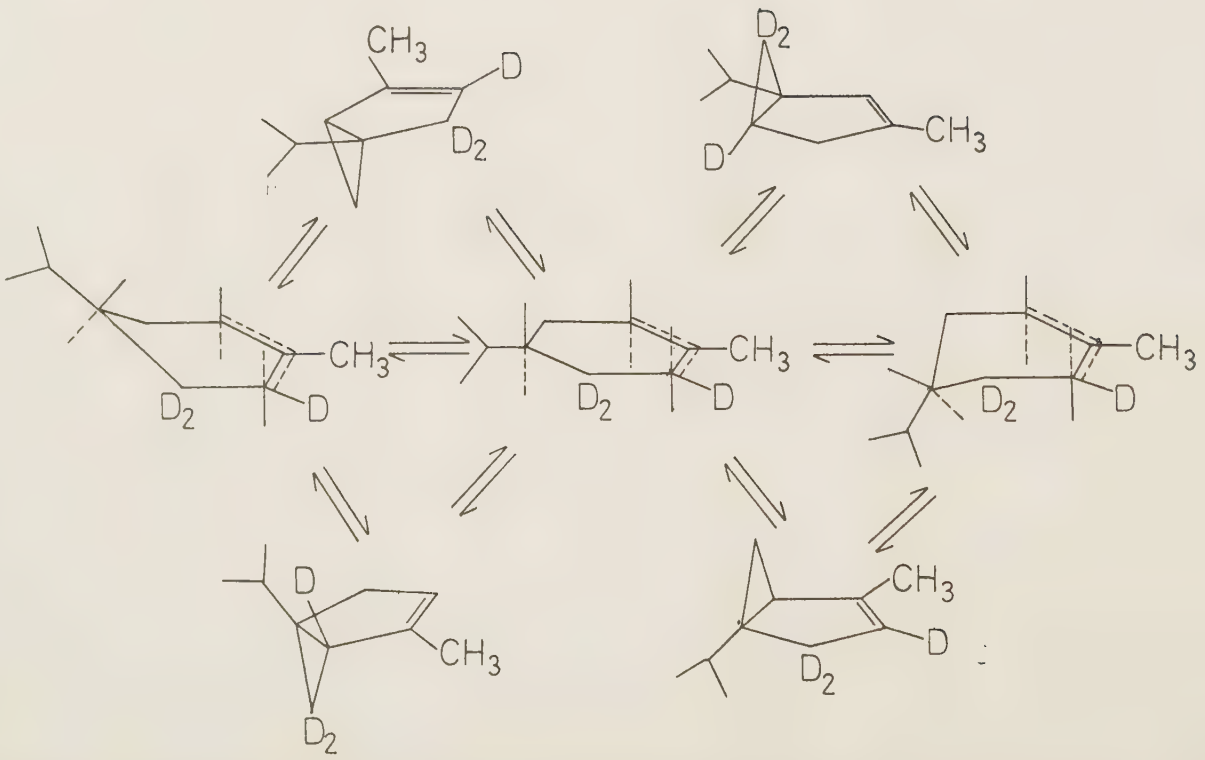


1-3-d 1-1-d 1-5-d

Zum gleichen Ergebnis gelangten Doering und Schmidt bei der thermischen Umlagerung optisch aktiver, deuteriummarkierter Thujen-Derivate[17]. Sie beobachteten, wie in Schema 5 kurz angedeutet, Vinylcyclopropanumlagerung sowie Epimerisierung an C-6 ausschließlich durch Bruch der zentralen Bindung eingeleitet. Die stereochemischen Untersuchungen zeigen, daß es während der Reaktion nicht zu einer vollständigen Äquilibrierung der in Schema 5 gezeigten Konformationen des Diradikals kommt. Ausgehend von (-)-2,3,3-d_3 beobachtet man bevorzugt Bildung von (+)-2,2,3-d_3. Die gegenüber den monocyclischen Vinylcyclopropanen um ca. 6 kcal/Mol geringere Aktivierungsbarriere erklären die Autoren mit der die Radikalzentren stabilisierenden Substitutienten sowie der Spannungsenergie des Cyclopentenrings im Bicyclo{3.1.0}hexensystem.

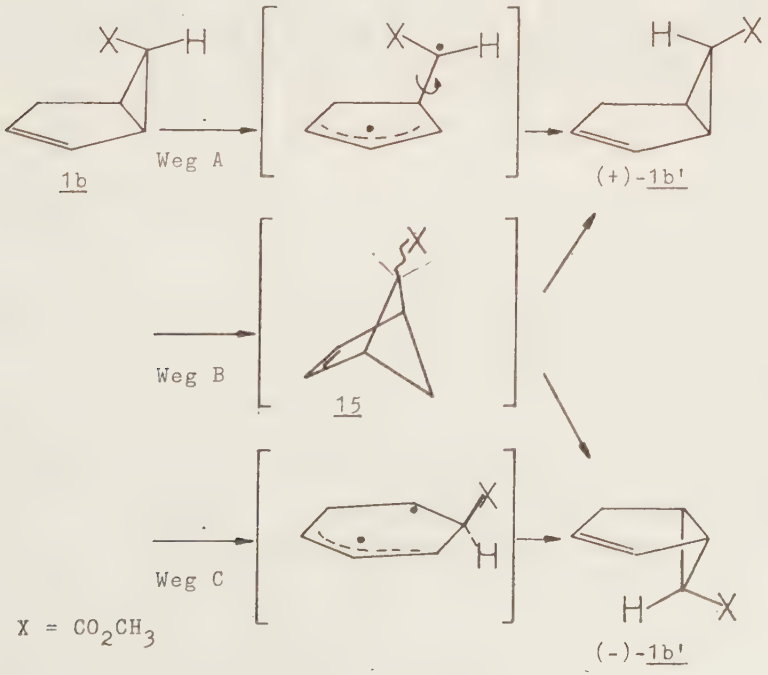
Garin[18] beobachtete bei der thermisch induzierten Epimerisierung des Esters 1b (X=CO_2CH_3, Y=H) eine substanzielle Razemisierung des Umlagerungsproduktes 1b' (X=H, Y=CO_2CH_3), während das reisolierte Startmaterial noch dieselbe optische Reinheit wie vor der Reaktion aufwies. Mit der schon früher getroffenen relativen Konfigurationsbeziehung der beiden optisch aktiven Ester durch basen-induzierte Epimerisierung konnte der Autor zeigen, daß die enantiomeren Ester (+)-und (-)-1b' imVerhältnis von 69 : 31 (72 : 28) entstehen.

Schema 5: Umlagerung des (-)-Δ^3-Thujens



Offensichtlich wird hier durch die das radikalische Zentrum stabilisierende Wirkung der Esterfunktion an C-6 der Bruch der peripheren Cyclopropanbindung begünstigt. Außerdem sollte diese Bindungsöffnung auch durch den konjugativen Effekt von Cyclopropanring und Estergruppe (als π-Akzeptor) in dem von Hoffmann und Günther[19] postulierten Sinn begünstigt und der Bruch der zentralen Cyclopropanbindung dagegen erschwert werden. Für die Interpretation seines Ergebnisses nimmt der Autor an, daß in diesem Fall interner und externer Bindungsbruch (Weg C und A in Schema 6) konkurrieren.
Allerdings kann der Autor mit seinem Experiment nicht ausschließen, daß der razemische Anteil von 1b' durch zwei konsekutive Vinylcyclopropanumlagerungen mit einem achiralen Bicyclo{2.1.1}hexenester 15 als nicht nachweisbare Zwischenstufe gebildet wird (Weg B in Schema 6).

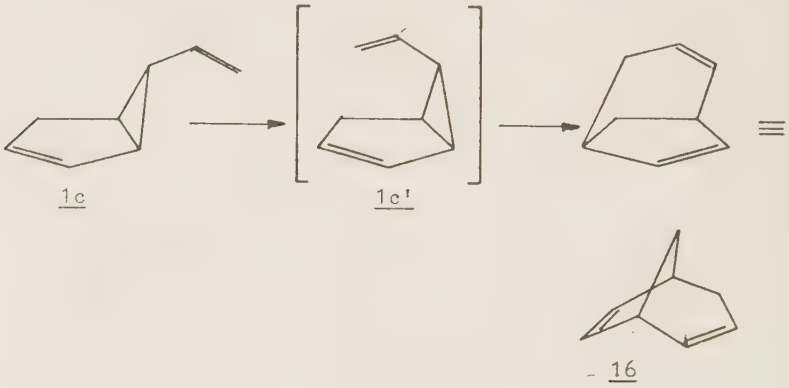
Schema 6



Alternativ könnte sich das Produktverhältnis im Grenzfall auch folgendermaßen zusammensetzen: 38% Bindungsbruch über Weg A und 62% zweifache Vinylcyclopropanumlagerung (Weg B). Außerdem können auch alle drei in Schema 6 gezeigten Wege (A,B und C) miteinander konkurrieren. Das Verhältnis kann dann aus den vorliegenden Daten nicht ermittelt werden.

Epimerisierung nur durch Bruch der peripheren Cyclopropanbindung fanden Baldwin und Gilbert[20] bei der Thermolyse von 1c (X=H, Y=CH=CH_2); das entstehende 6-endo-Produkt 1c' (X=CH=CH_2, Y=H) lagert sich in einer anschließenden Cope-Reaktion in Bicyclo{3.2.1}octa-2,6-dien 16 um (s. Schema 7):

Schema 7



1c 1c' - 16

Zeppenfeld[21] berechnete schließlich bei der Thermolyse von optisch aktivem 1d (X=OCH_3, Y=H) ein Verhältnis von zentralem zu peripherem Bindungsbruch von 63% : 37%.

Vergleicht man den Einfluß der verschiedenen Substitutienten an C-6 auf den Reaktionsweg bei der Thermolyse, so findet man bei Gruppen, die imstande sind, ein radikalisches Zentrum an C-6 zu stabilisieren, eine Zunahme des peripheren Bindungsbruchs (s. Tabelle II).

Tabelle II: Verhältnis von zentralem zu peripherem Bindungsbruch bei der Thermolyse von 1

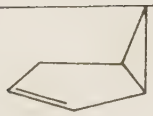
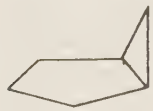
Bicyclo{3.1.0}hex-2-en 1	zentraler Bindungsbruch	peripherer Bindungsbruch
X=Y=H	100	0
$X=OCH_3$, Y=H	63,3	36,7
$X=CO_2CH_3$, Y=H	31,0	69,0
X=H, $Y=CH=CH_2$	C	100

Die oben aufgeführten Beispiele erlauben noch keine Aussage darüber, ob eine Bicyclo{3.1.0}hex-2-en ⟶ Bicyclo{2.1.1}-hex-2-en-Umlagerung mit der Epimerisierung im Bicyclo{3.1.0}-hex-2-ensystem konkurrieren kann. Ein direkter Nachweis scheint unmöglich zu sein, da das Bicyclo{2.1.1}hexen thermodynamisch instabiler als das Bicyclo{3.1.0}hexen sein dürfte. Das legen zum einen Kraftfeldrechnungen und zum anderen semiempirische MO-Rechnungen (MINDO/3) nahe. Wie die in Tabelle III aufgeführten Bildungsenthalpien zeigen, sind die mit Hilfe der MINDO/3-Methode berechneten Werte sowohl vom Bicyclo{2.1.1}hexen 17 als auch vom gesättigten Bicyclo{2.1.1}hexan 18 wesentlich größer als die Werte der Kraftfeldrechnung.

Tabelle III: Bildungsenthalpien isomerer Bicyclohexene und -hexane

	ΔH_f^o (kcal/Mol) ber.	gef.	Spannungsenergie (kcal/Mol)
17	73,54 (MINDO/3)[22] 51,39 (FF)[23] 51,41 (MM2)[26]		49,45[26]
18	31,40 (MINDO/3)[22] 19,25 (FF)[24] 16,37 (FF)[25] 13,95 (FF)[23], 13,95 (MM2)[26]		39,49[26]

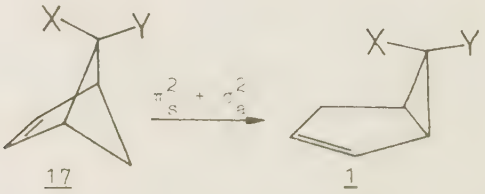
Tabelle III: Fortsetzung

	ΔH_f^o (kcal/Mol) ber.	gef.	Spannungsenergi (kcal/Mol)
	36,7 (Benson)*		32,6*
		9,07[27]	32,6*

* Dieser Wert wurde mit Hilfe von Benson-Inkrementen abgeschätzt. Da sich Cyclopentan, Cyclopenten und 1,3-Cyclopentadien nicht wesentlich in ihren Spannungsenergien unterscheiden, wurde als Spannungsenergie des Bicyclo{3.1.0}hexens der Wert von Bicyclo{3.1.0}hexan angenommen (S. W. Benson, Thermochemical Kinetics, 2nd Edition, J. Wiley and Sons, 1976, S. 272 ff).

Zum anderen spricht die einseitige Umlagerung 17 ⟶ 1 für die größere thermodynamische Stabilität von 1 gegenüber 17. Diese Umlagerung wurde erstmalig 1968 am Beispiel des Bicyclo{2.1.1}-hex-2-ens 17a (X=Y=H) zum Bicyclo{3.1.0}hex-2-en 1a untersucht[28]. (s. Schema 8)

Schema 8



17 1

Die kinetischen Parameter dieser Umlagerung lassen sich im Temperaturbereich von 149-190° C durch die Arrheniusgleichung

$$k = 10^{13,95\pm0,07}\exp(-35,17\pm0,14\ \text{kcal/RT})s^{-1}$$

ausdrücken.
Die Frage, ob die Reaktion einen Orbitalsymmetrie-kontrollierten Verlauf nimmt, wurde von den Autoren durch den Vergleich der gefundenen mit den für einen diradikalischen Modellprozess nach Benson und O'Neal berechneten[29] Arrhenius-Parametern

gef.: $A = 10^{13,95}$; $E_a = 35,17$ kcal/Mol

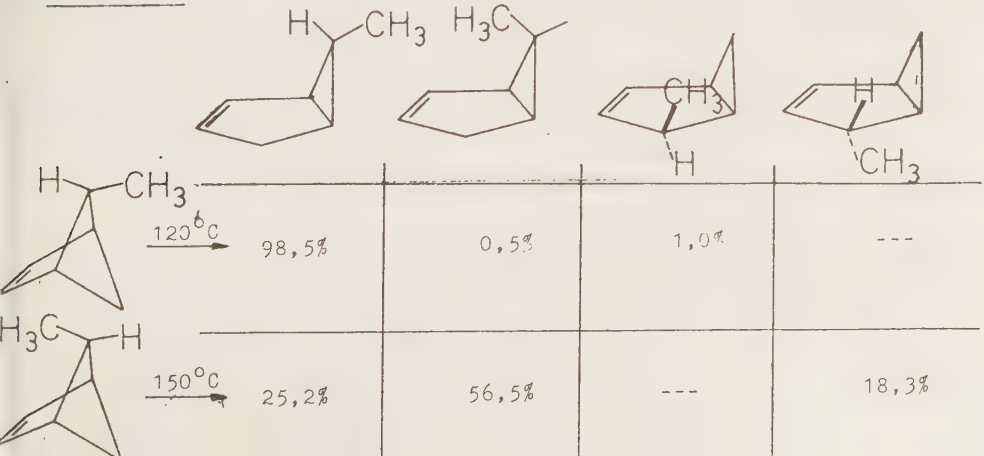
ber.: $A = 10^{14,7}$; $E_a = 36,4$ kcal/Mol

im Sinne eines konzertierten Mechanismus (für den sie einen A-Faktor von $10^{14,0}$ berechnen) für diesen Fall entschieden.

Für substituierte Derivate des Bicyclo{2.1.1}hex-2-ens 17 sollte der stereochemische Verlauf der Umlagerung einen Hinweis über den Mechanismus geben. Die Umlagerung 17 ⟶ 1 ist gemäß der Terminologie von Woodward und Hoffmann[30] eine suprafaciale, sigmatrope 1,3-Kohlenstoffverschiebung, die bei einem durch Orbitalsymmetrie-kontrollierten Verlauf unter Inversion am wandernden Kohlenstoff erfolgen sollte (s. Schema 8).

Die im gleichen Jahr von Roth und Friedrich untersuchte Umlagerung von 17 (X=H, Y=CH_3 bzw. X=CH_3, Y=H) führte zu folgendem Ergebnis:

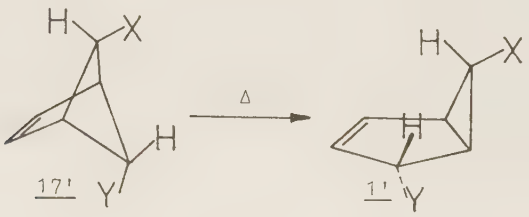
Tabelle IV: Thermische Umlagerung von 17[31]



Die Umlagerung von 17 (X=H, Y=CH_3) führte mit hoher Stereoselektivität zu dem bei einem durch Orbitalsymmetrie kontrolliertem Verlauf erwarteten Produkt, während die Umlagerung von 17 (X=CH_3, Y=H) zwar ebenfalls das durch Orbitalsymmetrie kontrollierte Produkt bildet, wenn auch mit geringerer Stereoselektivität; gleichzeitig werden auch erhebliche Mengen (18,3%) an Produkt erhalten, die durch Wanderung an C-6 entstanden sind.

Die folgende Tabelle (V) gibt die Daten für die bisher bekannten thermischen Umlagerungen (exo-) substituierter Bicyclo{2.1.1}-hexen-Derivate wieder:

Tabelle V: Thermolysedaten von 17'

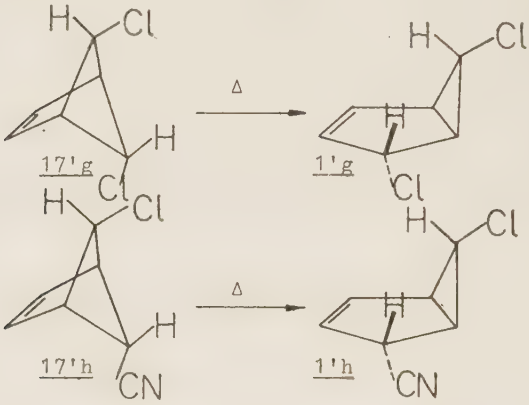


17':	t {°C}; k {s^{-1}}	Medium	E_a {kcal/Mol}	$\Delta H^{\ddagger}$ {"} $\Delta S^{\ddagger}$ {eu}	Lit
a) X=OAc, Y=H	90,4 $(4,25\pm0,11)\times10^{-5}$	AcOH	29,7	29 2	32
	110,0 $(3,60\pm0,1)\times10^{-4}$				
	85,1 $(3,39\pm0,1)\times10^{-5}$	$n\text{-}C_{12}H_{26}$	28,2	27,5 2	32
	105,1 $(2,78\pm0,07)\times10^{-4}$				
b) X=$COOCH_2CH_3$ Y=H	80 $\tau_{1/2}$ ca. 2,5h				32

Tabelle V: Fortsetzung

17?:	t {°C}; k {s^{-1}}	Medium	E_a {kcal/Mol}	$\Delta H^{\ddagger}$ {"} $\Delta S^{\ddagger}$ {eu}	Lit.
c) X=OCH_3, Y=H	37,5 1,02x10^{-4} 46 2,26x10^{-4} 56 9,45x10^{-4}	CCl_4	25,4	24,5 0,5 (kcal/Mol)	33
d) X=N_3, Y=H	48 2,27x10^{-4}				33
e) X=NH_2, Y=H	$T_{Schmz.}$ < 0°C				33
f) X=Y=Br	50 (6,32±0,1)x10^{-4} $\tau_{1/2}$=1,83 min			25,0 -1	34, 35
g) X=Y=Cl	50 (1,49±0,1)x10^{-4} $\tau_{1/2}$=7,75 min			26,8 -10	35
h) X=Cl, Y=CN	50 1,14x10^{-7} $\tau_{1/2}$=1,01x10^{5} min			32,5 -10	35
i) X=Y=OAc	50 7,27x10^{-6} $\tau_{1/2}$=1,59x10^{3} min			26,0 -2	35

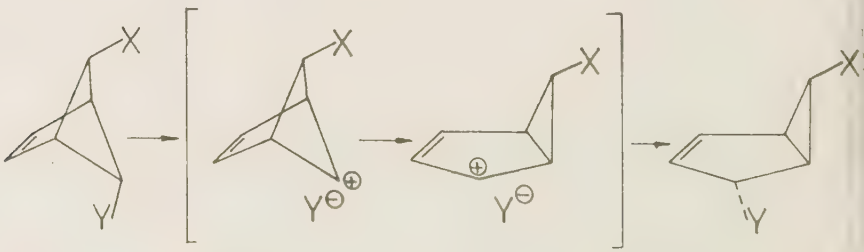
Die in Tabelle V aufgeführten Beispiele nehmen ausnahmslos den von Woodward und Hoffmann postulierten Verlauf. Wie ein Vergleich der Umlagerung von 17'g und 17'h zeigt:



kann aus der Stereochemie der Umlagerungsprodukte nicht unbedingt auf den Reaktionsmechanismus geschlossen werden. Würden beide Bicyclohexene 17'nach dem gleichen Mechanismus umlagern, wären die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion vergleichbar. Die gemessenen Daten unterscheiden sich aber um einen Faktor 10^3.

Für die Umlagerung von 17'g wird durch die Untersuchung von an C-2 und C-5-deuteriertem Produkt ein ionischer Verlauf der Umlagerung wahrscheinlich gemacht (s. Schema 9)[35]:

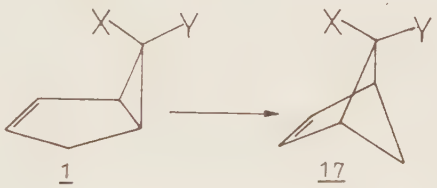
Schema 9



2.1.2 Problemstellung

Bei den bisher vorgestellten Eigenschaften der Bicyclohexene sind folgende Fragen offengeblieben:

1) Unter welchen Bedingungen erfolgt die noch nicht entdeckte Umlagerung 1 ⟶ 17:

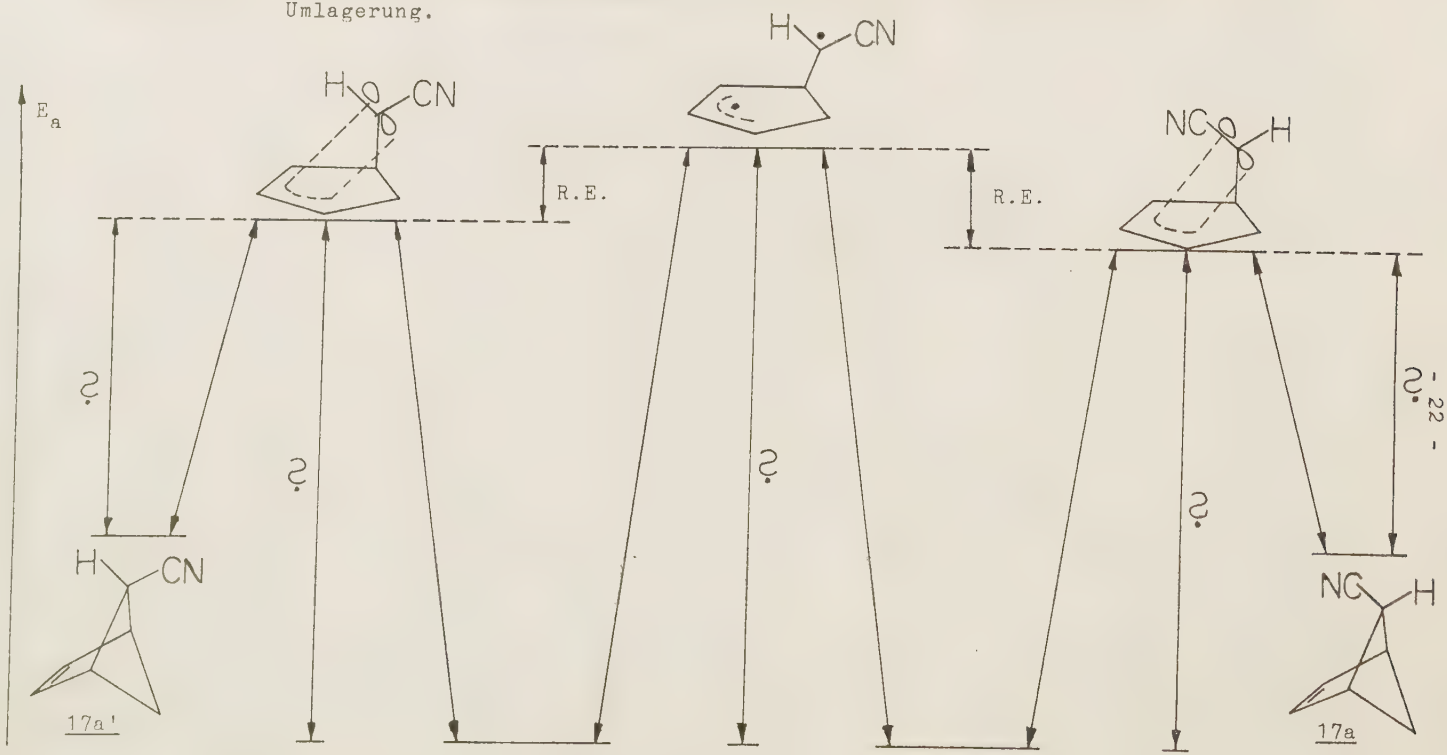


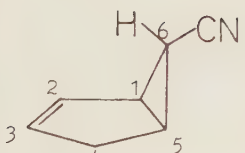
1 17

2) Wie groß ist die Energiedifferenz zwischen den Übergangszuständen der Umlagerung 1 ⟶ 17 und der Epimerisierung 1 ⟶ 1', die beide durch Öffnung der peripheren Cyclopropanbindung eingeleitet werden müssen. Da in der Epimerisierung 1 ⟷ 1' ein nichtbindender Zustand durchlaufen werden muß, kann sie als ein diradikalischer Modellprozeß angesehen werden. Wenn es gelingt, die in Abbildung 1 mit Fragezeichen versehenen Reaktionsenthalpien zu bestimmen, könnte man zu einer Aussage bezüglich der Frage der Resonanzstabilisierung der Bicyclo{2.1.1}hexen—Bicyclo{3.1.0}hexen-Umlagerung gelangen. Außerdem wird damit auch die Reaktionsenthalpie dieser Umlagerung festgelegt. Dieses wäre ein erster Schritt auf dem Weg zur Überprüfung der als anomal hoch berechneten Bildungsenthalpie des Bicyclo{2.1.1}-hex-2-ens 17 (s. Tabelle III).

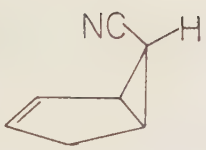
Zur Beantwortung dieser beiden, inhaltlich zusammenhängenden Fragen haben wir als Modellsysteme die Nitrile 1e, 1e', 17a und 17a' gewählt.

Abbildung 1: Postuliertes Energiediagramm für die Bicyclo{2.1.1}hexen-Bicyclo{3.1.0}hexen-Umlagerung.

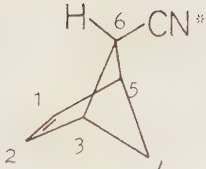




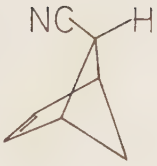
1e'



1e



17a'



17a

Nach der Erfahrung mit den ester-und vinylsubstituierten Bicyclo{3.1.0}hexenen 1b und 1c sollte sich bei thermischer Anregung von 1e und 1e' hauptsächlich die periphere Bindung von C-1-C-6 öffnen. Wegen der linearen Geometrie und des damit verbundenen geringen Platzbedarfs der Nitrilgruppe werden stereochemische Untersuchungen in der Regel nicht durch sterische Wechselwirkungen des Substitutienten mit anderen Molekülteilen beeinträchtigt.

Um zwischen den einzelnen Prozessen differenzieren zu können, benötigt man außerdem folgende zusätzliche Markierungen in 1e bzw. 1e':

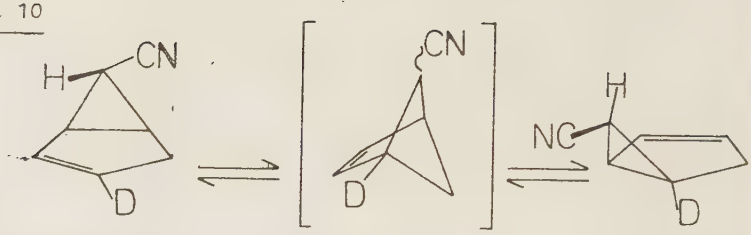
Mit optisch aktivem 1e sollte man gemäß Schema 3 nachweisen können, welche Cyclopropanbindung sich bevorzugt öffnet.

Mit 1e'-3-d sollte es möglich sein, die Bicyclo{3.1.0}hexen-⟶ Bicyclo{2.1.1}hexen-Umlagerung zu entdecken (Schema 10)

---

* Die Numerierung der C-Atome in 17 wurde abweichend von der sonst üblichen gewählt, um in beiden isomeren Verbindungsklassen jedes C-Atom mit derselben Nummer zu belegen.

Schema 10

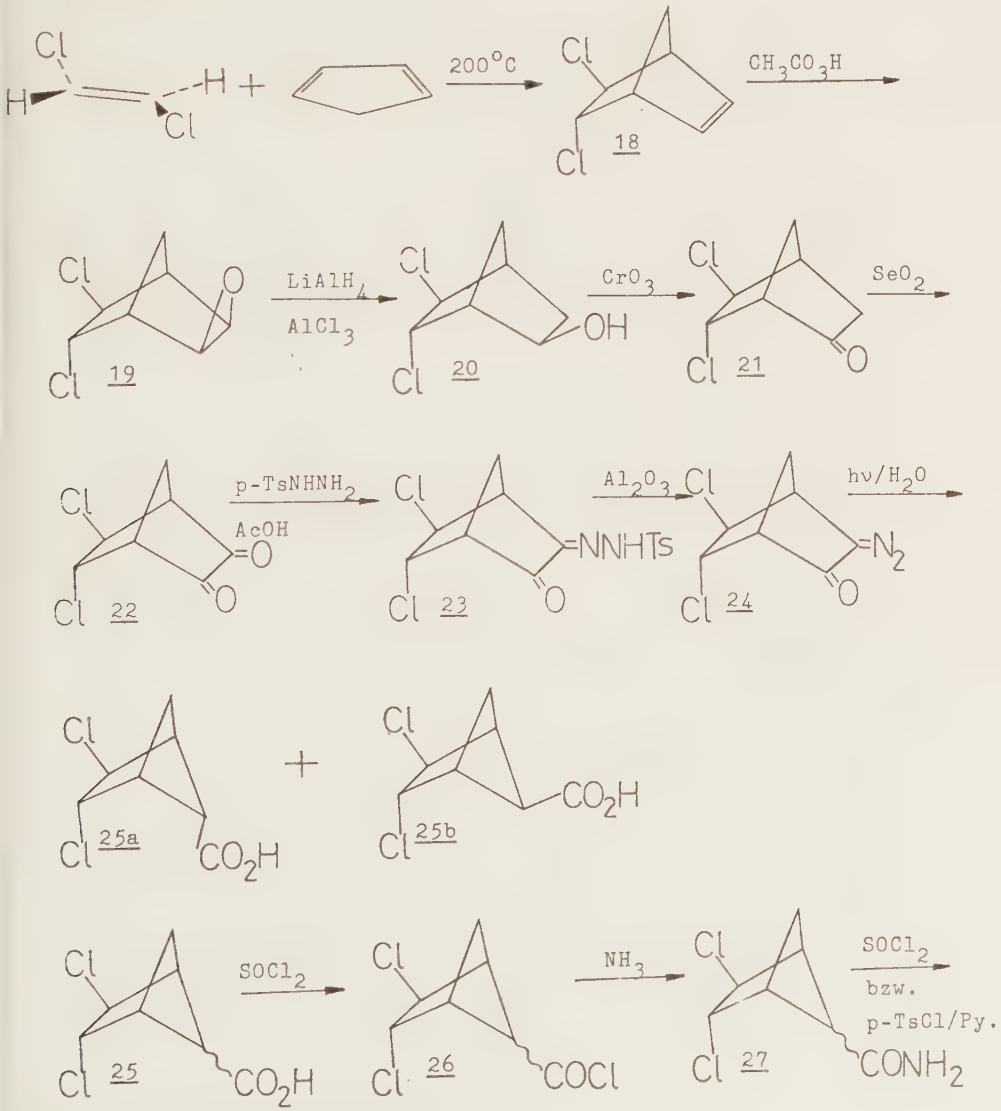


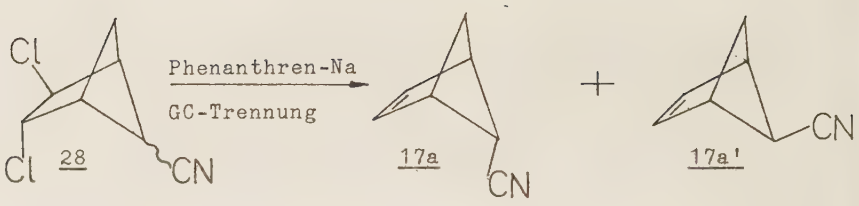
1e'-3-d 1e'-5-d

2.1.3. Synthese der diastereomeren Bicyclo{2.1.1}hexen-5-carbonitrile 17a, 17a'.

Die Synthese war gemäß folgendem Schema möglich:

Schema 11





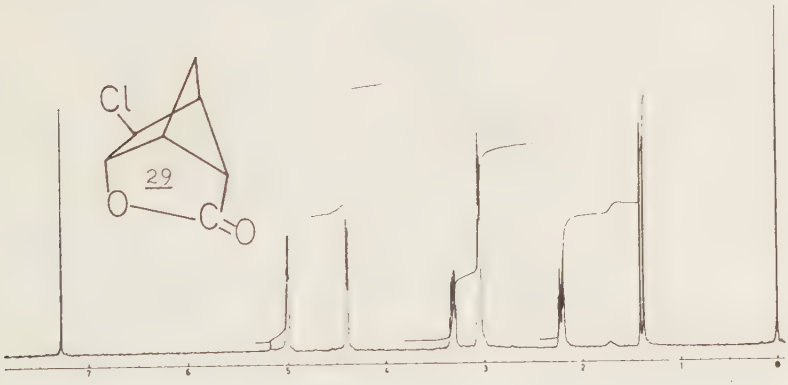
Die Synthese bis zu den Carbonsäuren 25a,b wurde bereits von Wiberg und Ubersax[36] berichtet, so daß hier nur kurz auf die bekannten Stufen eingegangen werden soll.

Trans-1,2-Dichlorethylen ergab, im Überschuß mit Dicyclopentadien im Autoklaven auf 200°C erhitzt, das Addukt 18. Das Norbornen 18 wurde mit Peressigsäure in das Epoxid 19 überführt und dann mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol 20 reduziert. Anschließende Oxidation mit Chromtrioxid im Wasser-Diethylether-Zweiphasengemisch ergab das Keton 21. Oxidation dieses Ketons mit Selendioxid in Xylol unter kontinuierlicher Wasserabscheidung ergab das gelbe Diketon 22, das wegen seiner Unbeständigkeit sofort mit p-Tosylhydrazid in Essigsäure zum Tosylhydrazon 23 umgesetzt wurde. Das Tosylhydrazon enthielt noch wechselnde Mengen an nicht umgesetztem p-Tosylhydrazid, die aber bei der Weiterverarbeitung nicht stören. Versuche, das Tosylhydrazon umzukristallisieren, führten wegen seiner Instabilität zu dessen Zersetzung. Durch Chromatografie an basischem Aluminiumoxid und Eluation mit Chloroform ließ sich aus dem Tosylhydrazon sofort reines Diazoketon 24 gewinnen. Verunreinigungen sowie der Überschuß an p-Tosylhydrazid blieben dabei auf der Säule zurück.

Die anschließende Photolyse des Diazoketons 24 in wäßrigem Dioxan ergab nur mit einer 125 W-Quecksilberhochdrucklampe mit Pyrexfilter befriedigende Ergebnisse. Die Belichtung des Diazoketons mit einer 1200 W-Quecksilberhochdrucklampe in einer Quarzapparatur führte dagegen zu einem unerwarteten Ergebnis. Bei der Aufarbeitung der wäßrigen Dioxanlösung wurde

ein Produkt erhalten, dessen Schmelzpunkt (102-102,5°C) und spektrale Eigenschaften sich deutlich vom erwarteten Carbonsäuregemisch 25 unterschieden. Die Elementaranalyse ergab für dieses Produkt die Bruttoformel von $C_7H_7ClO_2$. Im IR-Spektrum war außer der CO-Bande bei 1768 cm^{-1} und 1789 cm^{-1} keine weitere charakteristische Absorption zu erkennen.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 2) zeigte eine Aufspaltung, die sich mit folgender Struktur (29) vereinbaren ließ.

Abbildung 2: ^{1}H-NMR-Spektrum (250 MHz) von 29



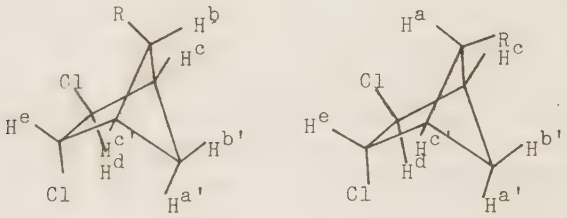
Die Zuordnung der einzelnen Signale ist auf S. 142 beschrieben

Da es nicht gelang, das Chlorlacton 29 in die gewünschten Nitrile 28 (a+b) umzuwandeln, wurden die weiteren Photolysen des Diazoketons 24 mit dem HPK-125-Quecksilber-Hochdruckbrenner in Pyrex durchgeführt und die dabei auftretende längere Photolysezeit in Kauf genommen.

Die weitere Verarbeitung des bei der Photolyse anfallenden Carbonsäuregemisches (25a : b ~ 90 : 10) geschah nach bekannten Verfahren. Zuerst wurde mit Thionylchlorid das bekannte[36]

Säurechlorid 26 hergestellt, dieses wurde mit Ammoniak in das entsprechende Säureamid 27 umgesetzt (reines endo-Amid 27a vom Fp. 102°C erhielt man ausgehend von reiner endo-Säure 25a). Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieses Amids zeigte die für das endo-5-substituierte trans-2,3-Dichlorbicyclo{2.1.1}hexan-System charakteristischen Signale der Wasserstoffe (s. Tabelle VI).[36]

Abbildung zu Tabelle VI



endo-5- exo-5-substituiertes-trans-2,3-Dichlorbicyclo{2.1.1}hexan.

In den präparativen Ansätzen wurde das endo/exo-Gemisch 27a,b nicht getrennt.

Aus dem endo-exo-Amidgemisch kann nun nach zwei Verfahren das entsprechende Nitrilgemisch hergestellt werden:

a) durch Dehydratisierung mit Thionylchlorid

b) durch Dehydratisierung mit p-Tosylchlorid in Pyridin,

wobei letzteres Verfahren etwas bessere Ausbeuten ergibt. Reines endo-und exo-Nitril 28a und b läßt sich aus dem Gemisch durch präparative Gaschromatografie gewinnen. 28a ist eine Flüssigkeit, 28b ein Festkörper vom Fp. 53°C. Das ^{1}H-NMR-Spektrum dieser Verbindungen ist in Tabelle 6 wiedergegeben, es zeigt gegenüber den anderen bekannten 5-substituierten Bicyclo-{2.1.1}hexansystemen keine Besonderheiten.

Tabelle VI: ^{1}H-NMR-Daten 5-substituierter trans-2,3-Dichlorbicyclo{2.1.1}hexane (in δ=Werten).

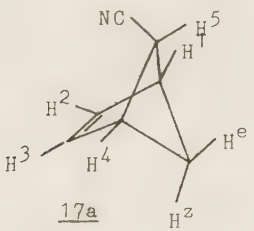
5-Substitutient	a	b	a' (b')	c (c')	d	e	andere
endo-CO_2CH_3	(1,50-------1,95)m		(2,85--------3,30)m		4,85m	4,32m	$OC\underline{H}_3$ 3,68s
" CO_2H (25a)	1,70m		3,20m	2,93m	4,85m	4,27m	$CO_2\underline{H}$ 11,55s
" CH_2OH	1,65m		2,37t	2,82m	4,56m	4,28m	$C\underline{H}_2OH$ 3,70, $O\underline{H}$ 3,43s
" CD_2OH	1,66m		2,38s	2,83m	4,48m	4,31m	$O\underline{H}$ 3,74s
" COCl (26)	1,77m		(2,95--3,25)m	(3,25--3,63)m	4,78m	4,40m	
" $COCHN_2$	1,67m		(2,87--------3,33)m		4,95m	4,20m	$C\underline{H}N_2$ 5,30s
" $CH_2CO_2CH_3$	1,70m		2,58m	2,80m	4,43m	4,28m	$OC\underline{H}_3$ 3,66s, $C\underline{H}_2CO_2$ 2,58m
" CH_2CH_2OH	1,58m		2,25m	2,75m	4,50m	4,28m	$C\underline{H}_2C\underline{H}_2OH$ 1,72q, $C\underline{H}_2C\underline{H}_2OH$ 3,55t, $O\underline{H}$ 3,87s.
" $COCH_3$	1,63m		3,25m	(2,65--3,07)m	4,65m	4,20m	$COC\underline{H}_3$ 2,09s
" $COCH_2CH_3$	(1,50-------1,90)m		3,33m	(2,70--3,02)m	4,76m	4,28m	$CH_3C\underline{H}_2$ 2,48p $C\underline{H}_3CH_2$ 1,00t
" OAc	1,54m		4,63q	3,00m	4,51m	4,25m	$COC\underline{H}_3$ 2,02s
" OH	(0,97-------1,50)m		3,99q	2,82t	4,51m	4,26m	$O\underline{H}$ 2,13s
" $CONH_2$ (27a)	(1,50-------1,75)m		2,90m	3,15m	5,10m	4,40m	$N\underline{H}_2$ 6,20-7,00, breit
" CN (28a)	1,80m		3,05m		4,65m	4,30m	
exo- CO_2CH_3	1,80t	2,90d	2,55m	(2,90---3,07)m	4,34m		$OC\underline{H}_3$ 3,80s
" CO_2H	1,80t	(2,87--3,08)m	2,56d	(2,87---3,08)m	4,28m		$CO_2\underline{H}$ 11,50s
" CH_2OH	1,71t	(2,08----------2,65)m			4,25m		$O\underline{H}$ 3,55s
" CN (28b)	1,95t	(2,65----------3,15)m			4,30m		

(außer 27a, 28a,b alle Werte aus Lit. 36).

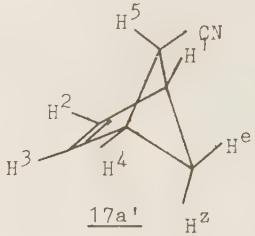
s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, q=Quartett, p=Pentett, m=Multiplett.

Die anschließende Dehalogenierung mit Phenanthren-Natrium ergab in 1,2-Dimethoxyethan (Glyme) bessere Ausbeuten als in Dimethylether. Dabei erhielt man ein Gemisch der Nitrile 17a und 17a' im Verhältnis von 9 : 1, unabhängig vom Verhältnis der Ausgangsnitrile 28a und b. 17a und 17a' ließen sich durch präparative Gaschromatografie bei nicht zu hohen Temperaturen (~70°C) trennen, bei höherer Temperatur erfolgt zum Teil Umlagerung.

Die Strukturzuordnung der beiden Nitrile basiert auf ihren spektralen Eigenschaften. Im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 3,4) zeigen die beiden vinylischen Wasserstoffe H^2, H^3 auf Grund ihrer Symmetrie ein Triplett (17a δ=6,98, 17b δ=6,90).



17a



17a'

Der Wasserstoff an C-5 erscheint beim exo-Nitril 17a' bei δ= 3,25 als Dublett, beim endo-Nitril 17a als Triplett (δ=3,53). Die Brückenkopfwasserstoffe H^1 und H^4 bilden beim exo-Nitril 17a' ein Quartett (δ=2,95), beim endo-Nitril 17a ein Quintett (δ=2,95). Die geminalen Protonen an C-6 absorbieren jeweils als AB-Spektrum:

17a: H^z=2,52 (d,d), H^e=3,35 (d,t); J=8Hz,

17a': H^z=2,40 (d,d), H^e= 2,60 (d,t); J=6Hz.

H^5 vom endo-Nitril 17a und H^6 vom endo- und exo-Nitril koppeln gemäß der Karplus-Conroy-Kurve zusätzlich mit den Brückenkopfwasserstoffen H^1, H^4 (für H^5 vom endo-Nitril 17a = Triplett, für 17a' Dublett von Tripletts; J=2 bzw. 3 Hz). Beim exo-Nitril 17a' tritt weiterhin die für das Bicyclo{2.1.1}hexensystem charakteristische "long-range"-Kopplung der beiden endoständigen Wasserstoffe an C-5 und C-6-H^z auf (M-Mechanismus), die in diesem Falle 10,5 Hz beträgt.

Die Zuordnung erfolgt auch in diesem Falle in Bezug zu den anderen bekannten Bicyclo{2.1.1}hexenderivaten.(s.Tabelle VII).

Abbildung 3 ^{1}H-NMR-Spektrum von 17a (250 MHz, $CDCl_3$)

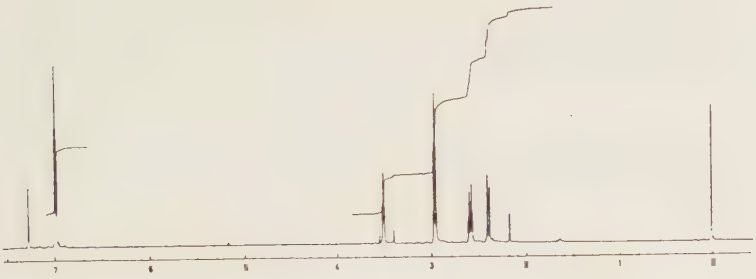
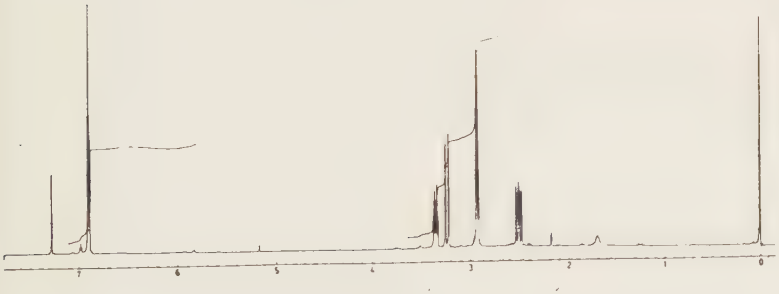


Abbildung 4 ^{1}H-NMR-Spektrum von 17a' (250 MHz, $CDCl_3$)



Um das bei der Dehalogenierung entstehende Epimerenverhältnis von 17a : 17a' = 9 : 1 zugunsten des exo-Nitrils 17a' zu verschieben, wurden diese bei erhöhter Temperatur basisch epimerisiert. (Ergebnisse s. S. 70).

Tabelle VII: ^{1}H-NMR-Daten 5-substituierter Bicyclo[2.1.1]hexene (in δ-Worten).

5-Substitutient	H^{6z}	H^{6e}	H^5	$H^{1,4}$	$H^{2,3}$	andere
endo-CO_2CH_3	2,20d	2,42dt	3,60m	2,87p	6,82t	CO_2CH_3 3,60s
" CH_2OH	2,30m	2,30m	3,25tt	2,50m	6,82t	CH_2O 3,45m, OH 2,79s
" CD_2OH	2,30m	2,30m	3,25s	2,50m	6,58t	OH 2,75s
" CH_2OAc	2,35m	2,35m	3,22tt	2,55m	6,64t	CH_2O 3,96d, CH_3CO 1,92s
" CH_2CH_2OH	2,32m	2,32m	3,22tt	2,50m	6,70t	CH_2O 3,43t, CH_2CH_2O 1,58q OH 3,45s
exo-CH_2OH	2,22t	2,90m	2,90m	2,43q	6,90t	CH_2O 3,84d, OH 3,18s
endo-CN (17a)	2,40dd	2,60dt	3,53t	2,95q	6,98t	
exo-CN (17a')	2,52dd	3,35dt	3,25d	2,95q	6,90t	

(außer 17a,a' alle Werte aus Lit. 36)

s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, q=Quartett, m=Multiplett bzw. Kombinationen.

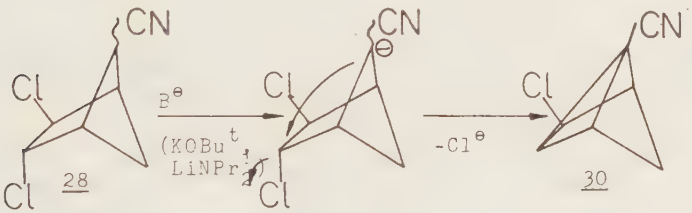
Beim Versuch, das entsprechende Dichlornitrilgemisch 28 mit Kaliumtertiärbutylat zu epimerisieren, wurde nicht unerwartet das entsprechende tricyclische Nitril 30 durch intramolekulare S_N-Reaktion erhalten. (vgl. mit dem entsprechenden Methylester Lit. 36, S.93).

Gestützt wird diese Annahme durch das ^{1}H-NMR-Spektrum, das dem des Methylesters entspricht:

δ = 1,9 (d, 1H), 2,85 (s, 1, teilweise überlagert von 2,95 (s, 3)) und 4,3 (s, 1).

Methylester:

δ = 1,95 (d, 1H), 2,73 (m, 4), 3,64 (s, 3, OCH_3), 4,22 (s, 1).

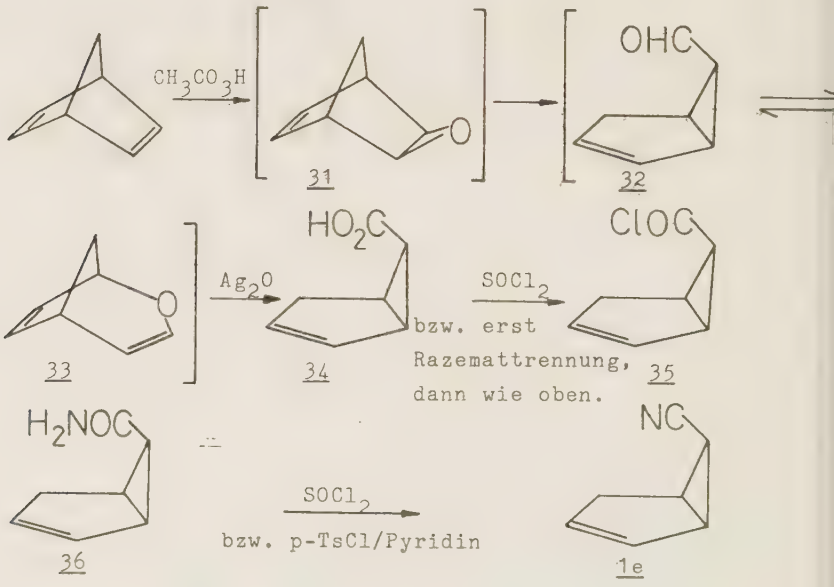


2.1.4. Synthese der diastereomeren Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonitrile 1e, 1e'.

2.1.4.1. Sythese von razemischem und optisch aktivem 1e.

Die Synthese dieses Nitrils sowie des entsprechenden optisch aktiven Nitrils geschah in grundsätzlich gleicher Weise (s. Schema 12). Um zum optisch aktiven Nitril zu gelangen, wurde auf der Stufe der enantiomeren Carbonsäuren 34 die beschriebene[37] Razemattrennung über die diastereomeren 1-Ephedrinsalze durchgeführt.

Schema 12

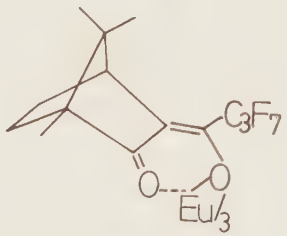


Die Oxidation von Norbornadien mit Peressigsäure[38] führte durch Umlagerung des intermediären endo-Epoxids 31 zum endo-Aldehyd 32, der mit dem bicyclischen Enolether 33 im Gleichgewicht steht[39].

Das Enolether-Aldehydgemisch kann durch Oxidation mit Silberoxid (aus Silbernitrat und Natronlauge) in die Bicyclo-{3.1.0}hex-2-en-carbonsäure-6 34 umgewandelt werden; dabei wird auch der Enolether durch die schnelle Gleichgewichtseinstellung mit dem Aldehyd 32 vollständig zur Carbonsäure 34 oxidiert[39].

Die Trennung der enantiomeren Carbonsäuren 34 konnte über das entsprechende l-Ephedrinsalz durchgeführt werden. Dazu wurde ein äquimolares Gemisch der Komponenten bis zur Drehwertkonstanz aus Essigester umkristallisiert (13x, $\alpha_{578,5}^{20}$ +140,3°) und anschließend alkalisch zersetzt. Die so gewonnene Säure besaß einen Drehwert von α_D^{25} +316,2° (Literaturwert: α_D^{25} + 425 ° für 100%ige optische Reinheit[57]).

Die Bestimmung der optischen Reinheit der Säure erfolgte über den entsprechenden, mit Diazomethan erhaltenen Methylester mit Hilfe des chiralen Europiumkomplexes Eu-Optishift II =



Orientierende Versuche mit dem razemischen Ester ergaben bei Zugabe des Shift-Reagenzes eine Aufspaltung des Methylestersignals bei δ=3,5 in zwei Singuletts gleicher Intensität bei δ=5,0 mit einem Linienabstand von 6 Hz (s. Abbildung 5a,b). Ein entsprechender Versuch mit dem optisch aktiven Methylester ergab ebenfalls eine Aufspaltung des Methylestersignals (s. Abbildung 5c), dessen Verhältnis nach Integration 14,5 : 85,4 und nach Berechnung aus Höhe x Halbwertsbreite

Abbildung 5a ^{1}H-NMR-Spektrum des razemischen Methylesters von Säure 34 (60 MHz, $CDCl_3$)

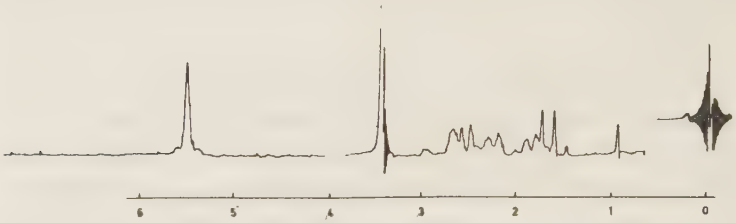


Abbildung 5b ^{1}H-NMR-Spektrum des obigen Esters in Gegenwart von Eu-Optishift II (60 MHz, $CDCl_3$)

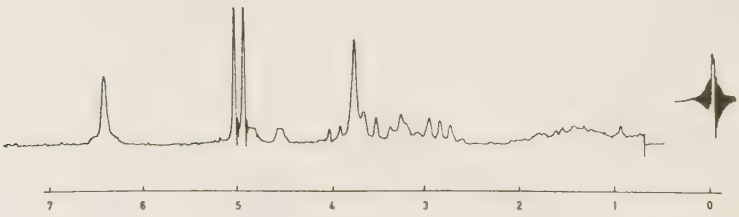
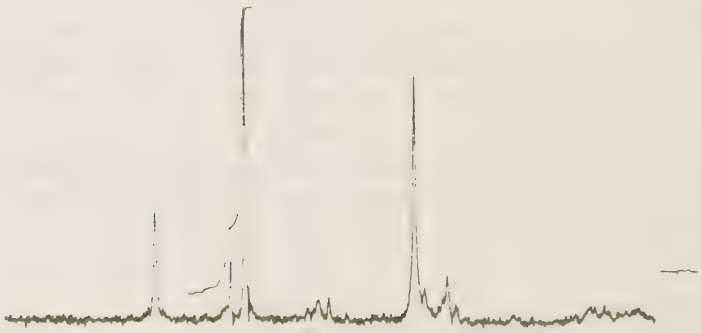


Abbildung 5c ^{1}H-NMR-Spektrum des Methylesters der optisch aktiven Säure 34 in Gegenwart von Eu-Optishift II (60 MHz, $CDCl_3$)



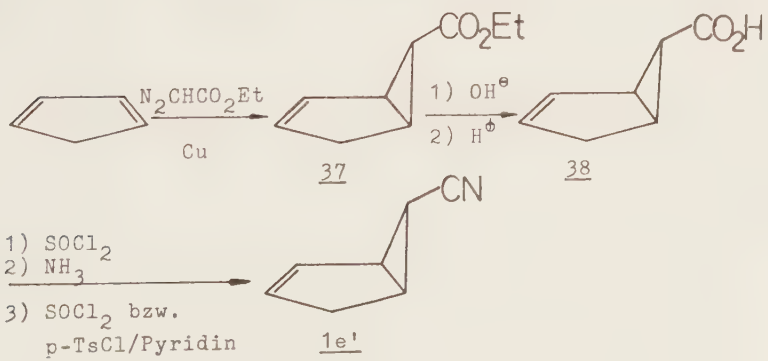
12,5 : 87,5 betrug. Die optische Reinheit berechnete sich daraus zu (73,0±2,1)%. Nimmt man an, daß der in der Literatur erreichte Drehwert 100%iger optischer Reinheit entspricht (in 56 wird keine Angabe über die Kontrolle der optischen Reinheit gemacht), dann läßt sich die optische Reinheit aus dem Drehwert unserer Säure 34 zu 74,4% berechnen und somit auch der Literaturwert für 100%ige optische Reinheit bestätigen.

Die Umwandlung der Säure 34 in das entsprechende Nitril 1e geschah nach dem schon beschriebenen Synthesemuster (Säurechlorid 35, Säureamid 36, Dehydratisierung).

2.1.4.2. Synthese von razemischem 1e'.

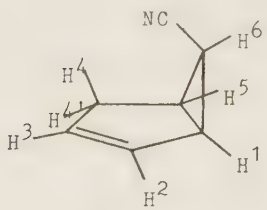
Das isomere Nitril 1e' ist auf dem folgenden Weg erhältlich:

Schema 13

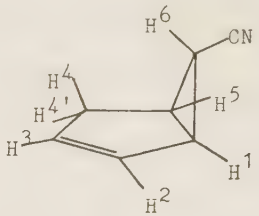


Der durch Ethoxycarbenaddition (aus Diazoessigester und Kupfer) an Cyclopentadien erhältliche Ester 37 wird durch alkalische Hydrolyse in die entsprechende Carbonsäure 38 verseift[41], die dann wie bei der endo-Verbindung 34 in das Nitril 1e' umgesetzt wird.

Im 250 MHz ^{1}H-NMR-Spektrum (s. Abbildung 6,7) erscheinen die Olefinprotonen des endo-Nitrils 1e als Multiplett bei δ=5,82, die der exo-Verbindung 1e' getrennt als zwei Multipletts bei δ=5,58 (H^3) und δ=5,93 (H^2). Die beiden C-6-Protonen absorbieren bei δ=1,4 (1e) bzw. δ=0,7 (1e', hervorgerufen durch die anisotrope Abschirmung der π-Elektronen der Doppelbindung) als Tripletts mit $J_{1,6}=J_{5,6}=6,7$ Hz (1e) und $J_{1,6}=J_{5,6}=3,3$ Hz (1e'). Beim exo-Nitril 1e' treten alle anderen Protonen als Multipletts auf (H^1:δ=2,75, H^5:δ=2,25, H^4:δ=2,50). Beim endo-Nitril 1e erscheinen die Brückenkopfwasserstoffe H^1 und H^5 als Dublett von Dubletts bei δ=2,75 (H^1) und als Quartett bei δ=2,10 (H^5), $H^{4,4'}$ bilden hier ein Multiplett bei δ=2,50 ($J_{4,4'}$=20 Hz).



1e



1e'

Abbildung 6 ^{1}H-NMR-Spektrum von 1e (250 MHz, $CDCl_3$)

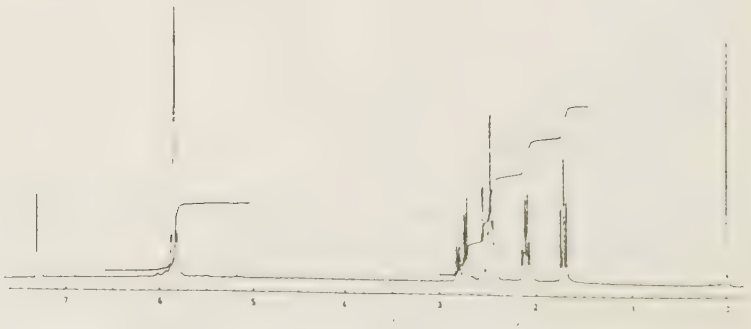
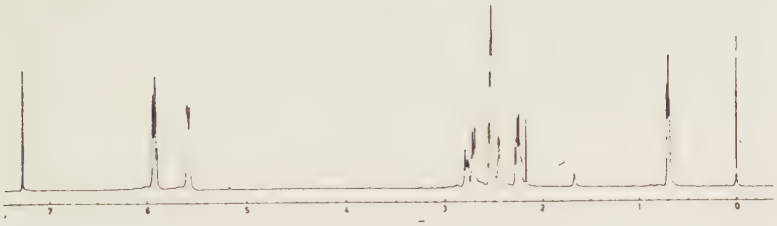


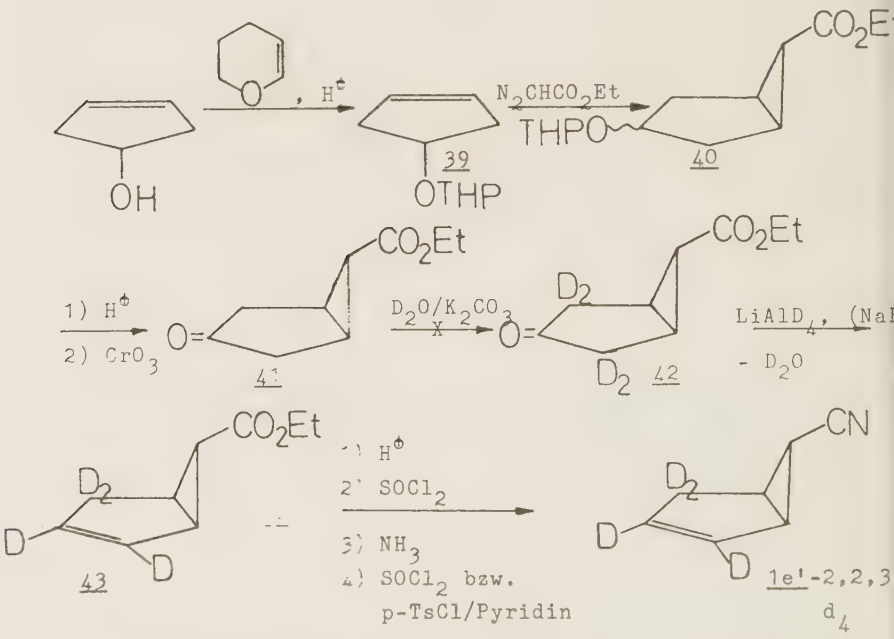
Abbildung 7 ^{1}H-NMR-Spektrum von 1e' (250 MHz, $CDCl_3$)



2.1.5 Synthese von razemischem 3-Deuterobicyclo{3.1.0}-hex-2-en-6-exo-carbonitril 1e'-3-d.

Es war zunächst geplant, analog zum Stammsystem gemäß dem nach nachfolgendem Schema (14) erhältlichem 6-exo-Carbethoxy-bicyclo{3.1.0}hexan-3-on 41 durch H-D-Austausch mit Deuteriumoxid-Kaliumcarbonat das 2,2,3,4-Tetradeuterobicyclo-{3.1.0}hex-2-en-6-exo-carbonitril 1e'-2,2,3,4-d_4 herzustellen.

Schema 14

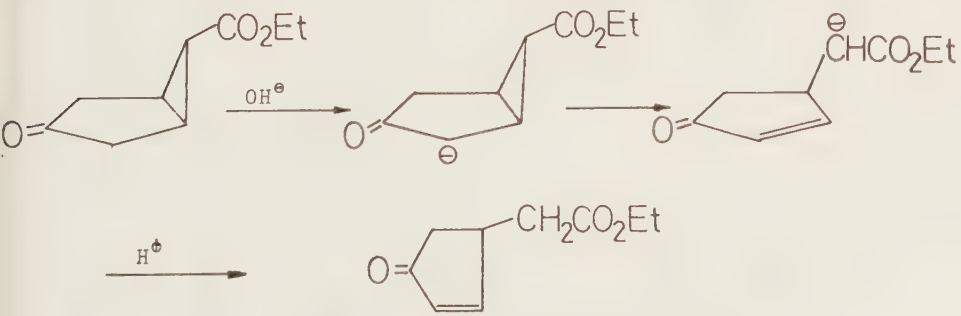


Die Herstellung des Ketons 41 ist in der Literatur beschrieben[42]; die Ausbeute konnte durch Modifizierung der Vorschrift auf 38,8% (Lit. 23,3%) über drei Stufen gesteigert werden.

Aus Cyclopentenol-Δ^3 (erhältlich aus Cyclopentadien durch Hydroborierung) und Dihydropyran wurde durch saure Katalyse der THP-Ether 39 hergestellt und dieser durch Ethoxycarbenaddition (aus Diazoessigester und Kupfer) in den bicyclischen Ester 40 umgesetzt. Auf die nun in der Originalliteratur[42] folgende Reinigung des Esters wurde verzichtet und nach Abdestillieren von leichtflüchtigen Nebenprodukten (Fumar-, Maleinsäureethylester) mit Oxalsäure in Methanol direkt verseift. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man durch Destillation ein Gemisch der epimeren Alkohole, verunreinigt mit wechselnden Mengen von Nebenprodukten, das mit Chromtrioxid zum Keton 41 oxidiert wurde. Die Reindarstellung dieses Ketons war in einfacher Weise durch Destillation möglich.

Die Behandlung dieses Ketons mit Deuteriumoxid-Kaliumcarbonat nahm nun, im Gegensatz zur Stammverbindung[16], einen anderen Verlauf. Schon nach kurzer Einwirkungsdauer erschienen im ^{1}H-NMR-Spektrum Absorptionen im olefinischen Bereich, die auf eine Umlagerung des Moleküls hinwiesen. Für die Umlagerung ist folgende Reaktion wahrscheinlich:

Schema 15

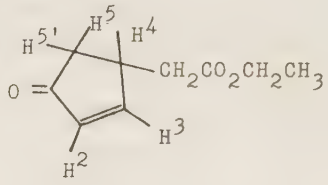


44

(für ähnliche Umlagerungen siehe Lit. 44)

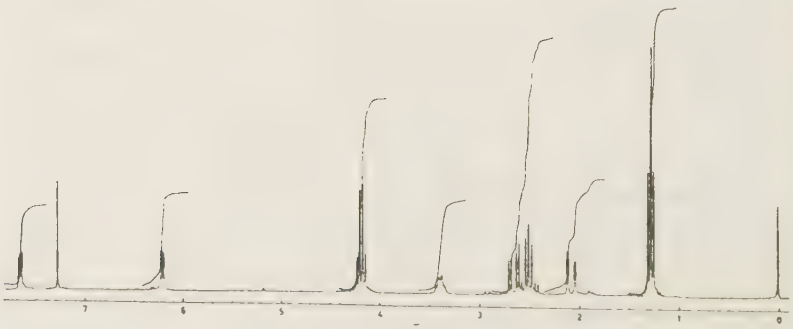
Das ringgeöffnete Produkt 44 dürfte durch Umlagerung des intermediär gebildeten Carbanions aus Keton 41 gebildet werden, wobei die Ringöffnung schneller verläuft als der H-D-Austausch, wie sich bei der Reaktion mit Deuteriumoxid-Kaliumcarbonat ergab. Die Integration der Olefinprotonen ergab ein Verhältnis von 1 : 1. Würde ein teilweiser H-D-Austausch stattfinden, wäre das Verhältnis von H^3 : H^2 > 1, da H^2 teilweise deuteriert wäre.

Zur Konstitutionsermittlung wurde ein entsprechender Versuch mit Wasser-Kaliumcarbonat durchgeführt. Das ^{1}H-NMR-Spektrum (s. Abbildung 8) ließ sich mit der angenommenen Struktur 44 in Einklang bringen.



44

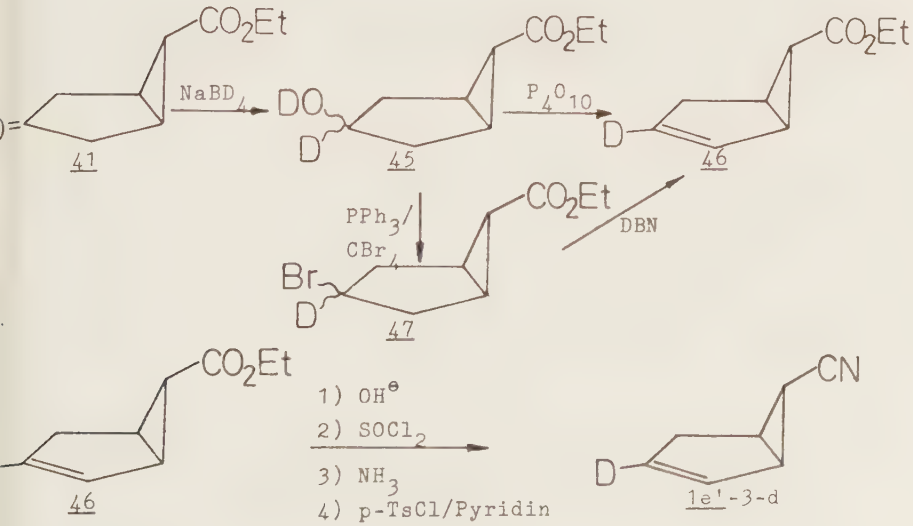
Abbildung 8 ^{1}H-NMR-Spektrum von 44 (250 MHz, $CDCl_3$).



Die beiden Olefinprotonen H^2 und H^3 erscheinen bei δ=6,22 (H^3, dd) bzw. bei δ=7,68 (H^2, dd) mit $J_{2,3}$=6,3 Hz. Die Methylenwasserstoffe $H^{5,5'}$ erscheinen als Dublett von Dubletts bei δ=2,1 bzw. 2,67 mit einer geminalen Kopplungskonstanten von 18,3 Hz. H^4 erscheint als Multiplett bei δ=3,4 und die Methylenwasserstoffe der $-CH_2CO_2$-Gruppe als Triplett bei δ=3,02. Der Ethylrest absorbiert bei δ=4,18 ($OC\underline{H}_2CH_3$,q) bzw. δ=1,29 ($OCH_2C\underline{H}_3$,t).
Die CO-Bande tritt im IR-Spektrum bei 1715 und 1733 cm^{-1} auf und auch der $M^{\oplus}$-Peak spricht für die berechnete Summenformel $C_9H_{12}O_3$=168.

Da das tetradeuterierte Olefin 1e'-2,2,3,4-d_4 auf diesem Weg nicht erhältlich war, wurde das gemäß Schema 16 dargestellte 3-Deuterobicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-exo-carbonitril 1e'-3-d für unsere Untersuchung herangezogen.

Schema 16



Die Deuterierung des Ketons 41 mit Natriumbordeuterid in Methanol-d_1 führte in glatter Reaktion zum Gemisch der epimeren Deuteroalkohole 45 (vgl. Lit.[45]). Die anschließende Dehydratisierung mit Diphosphorpentoxid in Benzol[46] ergab in 89%iger Ausbeute ein Produkt, welches aber nur 50% des gewünschten Olefins 46 enthielt. Der Umweg über das aus dem Alkohol 45 mit Triphenylphosphin-Tetrabrommethan[47] erhältliche Bromid 47, das anschließend mit 1,5-Diazabicyclo{4.3.0}-non-5-en (DBN) dehydrobromiert wurde[48], ergab ein reineres Produkt in ungefähr gleicher Ausbeute (über zwei Stufen). Die Konstitution des Olefins 46 war durch das Fehlen eines Olefinprotons gegenüber dem 3-H-Ester gesichert.

Die Umwandlung des Esters in das Nitril geschah nach dem bekannten Schema: 1) Verseifung des Esters in die Carbonsäure, 2) Herstellung des Säurechlorids mit Thionylchlorid, 3) Umwandlung in das Amid mit Ammoniak und 4) Dehydratisierung mit p-Tosylchlorid-Pyridin, die hier eindeutig der Dehydratisierung mit Thionylchlorid überlegen war, da durch die im Rohamid enthaltenen Verunreinigungen starke Verkohlung unter Ausbeuteverminderung eintrat. Die Reinigung des Nitrils erfolgte erst auf der letzten Stufe durch präparative Gaschromatografie.

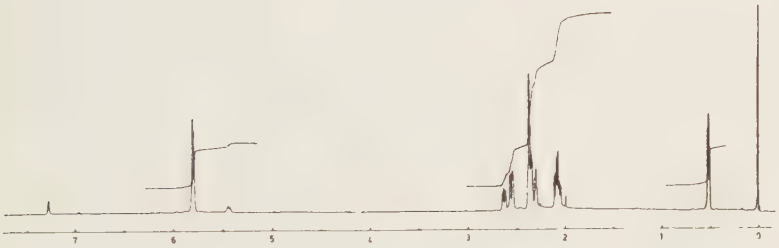
Charakteristisch ist im ^{1}H-NMR-Spektrum (Abbildung 9) der fast völlige Wegfall des Signals bei δ=5,58 und Vereinfachung der Signale bei δ=2,75 und 5,92 durch Wegfall der allylischen und olefinischen Kopplung mit H^3 (vgl. Abbildung 7). Aus der Integration des Restsignals bei δ=5,58 und Vergleich mit der Integration des Olefinprotons bei δ=5,92 ergibt sich ein Deuterierungsgrad von ca. 90%.

Die Deuteriumbestimmung aus dem Massenspektrum (Vergleich der $M^{\oplus}$-Peaks von dedeuterierter und undeuterierter Verbindung ergab einen Deuterierungsgrad von 83,6%.

Im ^{2}H-NMR-Spektrum des deuterierten Nitrils erscheint das C-$^{2}H_{3}$-Signal bei 13.812.098 Hz.

Im IR-Spektrum fällt die Verschiebung der Bande bei 710 cm^{-1} nach 590 cm^{-1} auf, die somit der HC=C<u>D</u>-Schwingung zugeordnet werden kann.

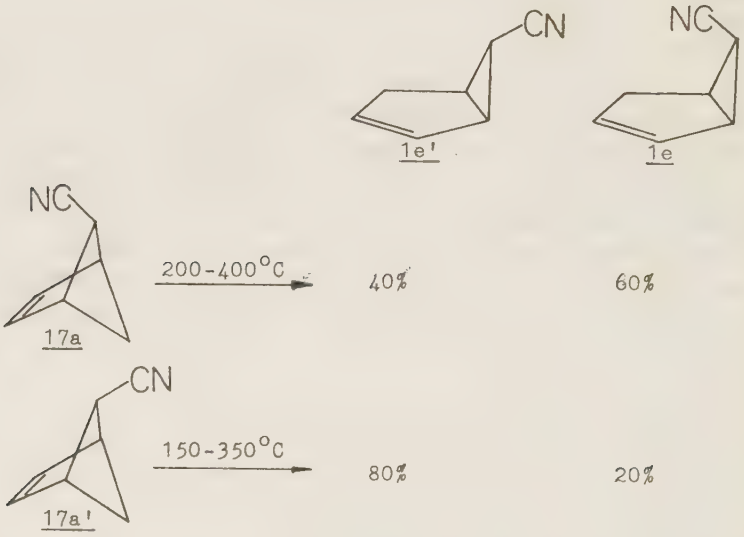
Abbildung 9 ^{1}H-NMR-Spektrum von 1e'-3-d (250 MHz, CCl_4).



2.1.6 Thermolyse der diastereomeren Nitrile 17a und 17a'.

In orientierenden Versuchen konnte in der Diplomarbeit[49] gezeigt werden, daß die Thermolyse sowohl von 17a als auch von 17a' bei 150-350°C bzw. 200-400°C im Injektorblock eines Gaschromatografen jeweils zu den diastereomeren Bicyclo-{3.1.0}hex-2-ennitrilen 1e und 1e' im Produktverhältnis von 60 : 40 bzw. 20 : 80 führt.

Tabelle 8 Thermolyse von 17a und 17a'.



Wir haben in dieser Arbeit die kinetischen Parameter der thermischen Umlagerung von 17a und 17a' in 1e und 1e' in der Gasphase ermittelt. Hierzu diente die in der Publikation von W. Grimme, L. Schumacher, W. R. Roth und R. Breuckmann[50] beschriebene Thermolyseapparatur, ein mit einem Heißluftthermostaten beheizter 20 l Pyrexkolben, der mit einem Gaschromatografen gekoppelt ist. Die Kopplung erlaubte, bei einer Temperatur unmittelbar nach verschiedenen Zeiten aliquote Teile des Kolbeninhaltes zu analysieren.

Tabelle IX Kinetische Daten der Thermolyse von 17a und 17a'.

1) 17a→1e+1e'

T {K}	$k_{17a\rightarrow 1e+1e'}$	$k_{17a\rightarrow 1e'}$	$k_{17a\rightarrow 1e}$	$x10^{-5}$ $\{s^{-1}\}$	1e' :	1e
345,15	0,2065	0,083	0,123		40,25±0,48	59,75±0,48
357,04	0,9559	0,384	0,572		40,19±0,63	59,81±0,63
372,94	6,051	2,458	3,593		40,62±1,02	59,38±1,02
380,50	14,03	5,755	8,275		41,02±0,38	58,98±0,38
391,78	45,01	18,41	26,60		40,90±0,56	59,10±0,56
391,80	45,27	18,81	26,47		41,55±0,68	58,45±0,68
397,69	78,95	32,19	46,76		40,77±0,44	59,23±0,44

2) 17a'→1e+1e'

343,64	1,625	1,465	0,160	90,14±0,41	9,86±0,41
353,24	5,019	4,567	0,452	90,99±0,41	9,01±0,41
362,81	14,70	13,09	1,610	89,05±0,28	10,95±0,28
377,83	77,82	68,88	8,942	88,51±0,89	11,49±0,89
384,84	154,7	136,5	18,18	88,25±0,48	11,75±0,48

Aus dem zeitunabhängigen Produktverhältnis von 1e : 1e' wurden jeweils die individuellen Geschwindigkeitskonstanten $k_{17a \rightarrow 1e}$, $k_{17a \rightarrow 1e'}$ bzw. $k_{17a' \rightarrow 1e}$, $k_{17a' \rightarrow 1e'}$ berechnet (Tabelle IX).

Die Temperaturabhängigkeit der in Tabelle IX aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten führen zu den Arrheniusgleichungen:

$$k_{17a \rightarrow 1e+1e'} = (8{,}13 \pm 1{,}99)\ 10^{13} \exp(-30{,}91 \pm 0{,}10\ \text{kcal/RT})\ s^{-1}.$$

$$k_{17a \rightarrow 1e'} = (3{,}81 \pm 0{,}66)\ 10^{13} \exp(-31{,}04 \pm 0{,}12\ \text{kcal/RT})\ s^{-1}.$$

$$k_{17a \rightarrow 1e} = (4{,}19 \pm 0{,}56)\ 10^{13} \exp(-30{,}83 \pm 0{,}09\ \text{kcal/RT})\ s^{-1}.$$

$$k_{17a' \rightarrow 1e+1e'} = (5{,}82 \pm 2{,}02)\ 10^{13} \exp(-29{,}19 \pm 0{,}22\ \text{kcal/RT})\ s^{-1}.$$

$$k_{17a' \rightarrow 1e'} = (4{,}14 \pm 1{,}41)\ 10^{13} \exp(-29{,}02 \pm 0{,}21\ \text{kcal/RT})\ s^{-1}.$$

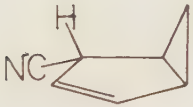
$$k_{17a' \rightarrow 1e} = (7{,}77 \pm 6{,}26)\ 10^{13} \exp(-30{,}67 \pm 0{,}60\ \text{kcal/RT})\ s^{-1}.$$

Aus diesen Werten lassen sich die in Tabelle 10 aufgeführten Aktivierungsparameter berechnen.

Tabelle X Aktiverungsparameter der Umlagerung 17a→1e+1e' und 17a'→1e+1e'.

Reaktion	T_M (K)	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/Mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ (cal/Mol)	$\Delta G^{\ddagger}$ (kcal/Mol
17a→1e+1e'	371,42	30,17	2,69	29,17
17a→1e'	"	30,30	1,18	29,86
17a→1e	"	30,09	1,37	29,58
17a'→1e+1e'	364,25	28,47	2,06	27,72
17a'→1e'	"	28,30	1,39	27,79
17a'→1e	"	29,95	2,64	28,99

Bei keiner Thermolyse wurden die entsprechenden, bei der Thermolyse von 17 (X=H, Y=Me; X=Me, Y=H) beobachteten Produkte der Wanderung von C-6, 47a und/oder 47b gefunden.



47a

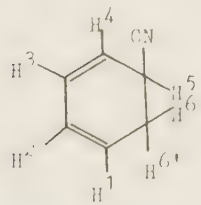
47b

2.1.7 Thermolyse der diastereomeren Nitrile 1e und 1e'.

Als nächstes haben wir das thermische Verhalten der Produkte 1e und 1e' untersucht, die wesentlich stabiler als die Nitrile 17a und 17a' sind.

Die qualitative Thermolyse des endo-Nitrils 1e im Strömungssystem (im Quarzrohr bei Normaldruck im Argonstrom) führt bei Temperaturen bis 290°C nur zur Epimerisierung. Bei einer Temperatur von 330°C treten neben den epimeren Nitrilen 1e und 1e' zwei zusätzliche Produkte mit kürzeren Retentionszeiten im Gaschromatogramm auf. Bei einer Temperatur von 440°C lassen sich nur noch Spuren der Nitrile 1e und 1e' nachweisen. Neben den beiden schon bei 330°C gefundenen Produkten (zusammen 10,2%, eine Trennung war gaschromatografisch (Squalan-Glaskapillarsäule) nur zum Teil möglich) bildet sich ein neues Produkt, das bei dieser Temperatur zum Hauptprodukt wird.

Die Identifizierung der neu entstandenen Produkte erfolgte nach ihrer gaschromatografischen Abtrennung durch ihre ^{1}H-NMR-Spektren. Der Peak mit der kürzesten Retentionszeit erwies sich sich durch Vergleich seiner Retentionszeit und seines ^{1}H-NMR-Spektrums (δ=7,55) als Benzonitril. Peak zwei konnte die Struktur eines 5-Cyano-1,3-cyclohexadiens 48 zugeordnet werden (s. Abbildung 10a, b, c).



48

Die beiden Methylenwasserstoffe $H^{6,6'}$ erscheinen bei δ=2,50 als Dublett vom Dublett mit $J_{6,6'}$=4,4 Hz und $J_{1,6}$~2 Hz. Das Proton an der Nitrilgruppe H^5 erscheint bei δ=3,42 als Dublett vom Dublett vom Triplett mit $J_{5,6}$=9,6 Hz, $J_{4,5}$= 4,4 Hz und $J_{3,5}$~2 Hz. Die Olefinprotonen erscheinen jeweils als Multiplett bei δ= 5,73 (4-H), 5,88 (1-H), und 6,10 (2,3-H).

Abbildung 10a ^{1}H-NMR-Spektrum von 48 (250 MHz, $CDCl_3$)

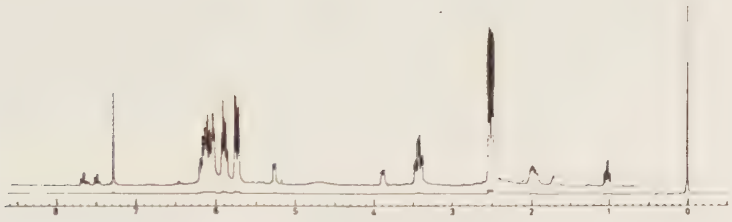
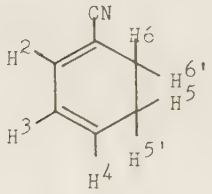


Abbildung 10b Wie oben, Einstrahlung bei δ = 3,42

Abbildung 10c Wie oben, Einstrahlung bei δ = 2,50

Die Zuordnung erfolgte durch Doppelresonanzversuche. So führte Einstrahlung bei δ=3,42 zur Multiplettbildung, H^4 bei δ=5,73 erscheint durch Wegfall der Kopplung mit H^5 als Dublett und im Gebiet von H^2, H^3 bei δ=6,10 ist das Spektrum im hinteren Bereich vereinfacht (s. Abbildung 10b). Einstrahlung bei $H^{6,6'}$ (δ=2,50) läßt das Signal von H^5 als Multiplett erscheinen, das Olefinproton H^1 erscheint als Dublett und im Gebiet von $H^{6,6'}$ ist nun der vordere Bereich vereinfacht (s. Abbildung 10c).

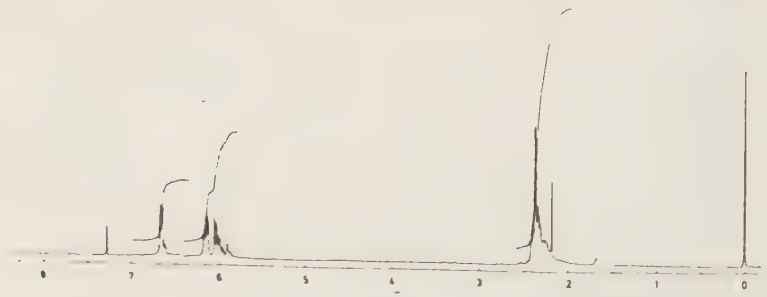
Peak drei, das Hauptprodukt bei hoher Temperatur, erwies sich als 1-Cyano-1,3-cyclohexadien 49.



49

Alle Signale erscheinen hier als Multipletts (s. Abbildung 11).

Abbildung 11 ^{1}H-NMR-Spektrum von 49 (250 MHz, $CDCl_3$).



Die Gasphasenthermolyse im statischen System wurde unter den bei den Nitrilen 17a und 17a' beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Die Epimerisierung wurde im Temperaturbereich von 489,35-541,75 K verfolgt, Stoßpartner war hier ein Gemisch von n-Octan-Tetrachlorkohlenstoff (50 : 50 v/v). Die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten erfolgte durch folgende Abhängigkeiten:

$$A \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} B$$

$$\frac{dA}{dT} = k_1 A - k_2 B, \qquad K = \frac{\vec{k}_1}{\overleftarrow{k}_2}$$

$$\ln \frac{A_o - A_\infty}{A - A_\infty} = (k_1 + k_2)t$$

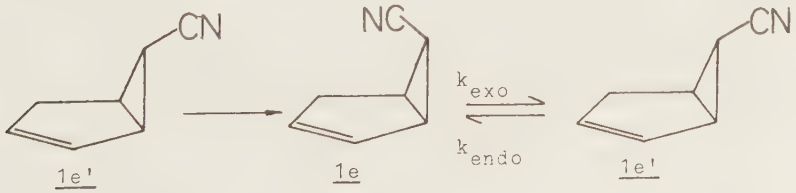
$$\ln (A_o - A_\infty) - \ln (A - A_\infty) = k_{Gesamt} \times t$$

$$\ln (A - A_\infty) = \ln (A_o - A_\infty) - k_{Gesamt} \times t$$

Aus obiger Beziehung läßt sich k_{Gesamt} bestimmen und daraus über die Gleichgewichtskonstante K die individuellen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2.

Für die Epimerisierung der exo-Verbindung 1e' und der endo-Verbindung 1e wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter gefunden (Tabelle 11, 12, 13).

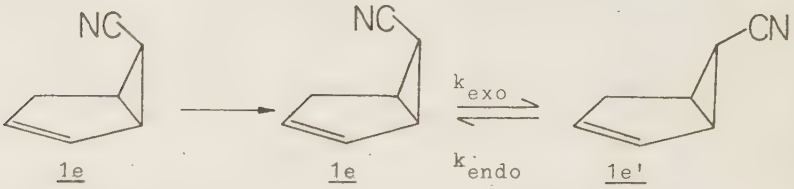
Tabelle XI Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung von 1e'



1e' 1e 1e'

T {K}	k_{exo}	k_{endo} $x10^{-5}$ $\{s^{-1}\}$	K (1e/1e')
489,35	4,5561	5,5407	0,82232
499,65	10,949	13,424	0,81563
511,65	29,959	37,108	0,80734
521,75	60,752	73,388	0,82782
533,25	146,12	180,41	0,80991
541,75	246,89	311,31	0,79308

Tabelle XII Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung von 1e



1e 1e 1e'

T {K}	k_{exo}	k_{endo} $x10^{-5}$ $\{s^{-1}\}$	K (1e'/1e)
489,35	4,2098	5,2725	1,25245
499,65	10,151	12,601	1,24115
511,25	24,578	30,859	1,25555
520,65	48,461	61,639	1,27195
532,65	130,24	163,81	1,25772
541,65	220,37	282,47	1,28180

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten führt zu den folgenden Arrheniusgleichungen:

ausgehend von 1e':

$k_{1e'\ exo} = (4,64 \pm 2,63)\ 10^{13} \exp(-40,29 \pm 0,46\ kcal/RT)s^{-1}$.

$k_{1e'\ endo} = (7,23 \pm 4,32)\ 10^{13} \exp(-40,53 \pm 0,48\ kcal/RT)s^{-1}$.

ausgehend von 1e:

$k_{1e\ exo} = (3,51 \pm 2,54)\ 10^{13} \exp(-40,12 \pm 0,56\ kcal/RT)s^{-1}$.

$k_{1e\ endo} = (5,56 \pm 3,25)\ 10^{13} \exp(-40,35 \pm 0,47\ kcal/RT)s^{-1}$.

Daraus lassen sich folgende Aktivierungsparameter bestimmen

Tabelle XIII Aktivierungsparameter der Epimerisierung von 1e' und 1e

Reaktion	T_M {K}	$\Delta H^{\ddagger}$ {kcal/Mol}	$\Delta S^{\ddagger}$ {cal/Mol}	$\Delta G^{\ddagger}$ {kcal/Mol}
1e'-exo	515,55	39,10	0,92	38,62
1e'-endo	"	39,33	1,80	38,40
1e-exo	"	39,27	0,37	39,08
1e-endo	"	39,51	1,28	38,85

Die Aktivierungsparameter der Gleichgewichtseinstellung sind erwartungsgemäß unabhängig vom Ausgangsmaterial. Im Rahmen der Fehlergenauigkeit ist keine Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten festzustellen.

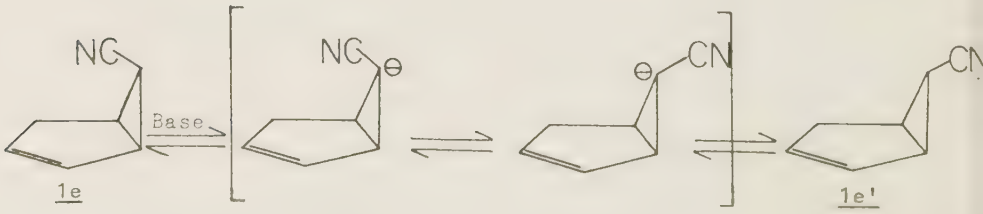
Die irreversibel aus dem Bicyclo{3.1.0}system herausführenden Umlagerungen, wie sie bei der Pyrolyse im Strömungssystem festgestellt wurden, traten auch hier bei höheren Temperaturen und längeren Thermolysezeiten auf. Wegen des geringen Anteils (< 2,5%) wurden sie für die kinetische Auswertung der reversiblen Diastereomerisierung 1e $\rightleftharpoons$ 1e' nicht berücksichtigt.

2.1.8 Thermolyse des optisch aktiven Nitrils (+)-1e.

Als nächstes sollte mit Hilfe des optisch aktiven Nitrils (+)-1e entschieden werden, ob die im vorigen Abschnitt beschriebene thermische Diastereomerisierung 1e ⟷ 1e' durch Bruch der zentralen oder peripheren Cyclopropanbindung stattfindet.

Die Thermolyse des optisch aktiven Nitrils (+)-1e geschah in einer neißluft-thermostatisierten Thermolyseapparatur (200 l Kolben, Druck 0,3 Torr, p-Xylol als Stoßpartner) ähnlich der beschriebenen Apparatur für die Thermolyse der Nitrile 17a,a'; 1e,e'. Nach einer vorgegebenen Thermolysezeit wurde das Thermolysat durch flüssigen Stickstoff vollständig auskondensiert und anschließend das Nitril 1e und das durch Epimerisierung gebildete Nitril 1e' von den Nebenprodukten (Benzonitril, Nitril 48 und 49) durch Gaschromatografie getrennt. Nach der Trennung wurde der Drehwert entweder in Substanz oder in Chloroformlösung bei nicht ausreichender Substanzmenge bestimmt (durch Kontrollversuche wurde festgestellt, daß der Drehwert lösungsmittelunabhängig war).
Die stereochemische Unterscheidung zwischen peripherem und zentralem Bindungsbruch erfolgte über den durch basische Epimerisierung mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei -50°C ermittelten Drehwert von 1e', der den Drehwert für vollständigen peripheren Bindungsbruch wiedergibt (s. Schema 17).

Schema 17



Ausgangsprodukt (+)-1e		(+)-1e' aus basischer Äquilibrierung
GC-Reinheit: 98,8%		98,8%
α_D^{27}	+453,2°*	+216,4°*
α_{578}^{27}	+475,8°	+226,9°
α_{546}^{27}	+550,8°	+263,4°

Die bei verschiedenen Thermolysezeiten und -temperaturen erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle (XIV) wiedergegeben.

Bei einer Thermolyse von (+)-1e im Strömungssystem (evakuiertes Quarzrohr bei 873,2 K und 0,002 Torr) (nur 1e konnte abgetrennt werden) wurde ebenfalls eine signifikante Razemisierung des Ausgangsmaterials beobachtet (optische Ausbeute 71%).

Als Ergebnis läßt sich feststellen, daß die Thermolyse von (+)-1e dasselbe Enantiomer ergibt((+)-1e'), wie die basische Epimerisierung. Damit ist experimentell nachgewiesen, daß die thermische Diastereomerisierung 1e ⟷ 1e' bevorzugt durch Öffnung der peripheren Cyclopropanbindung erfolgt. Den optischen Ausbeuten von (+)-1e und (+)-1e' (bezogen auf das Ausgangsmaterial bzw. auf das Produkt der basischen Epimerisierung (+)-1e') kann man entnehmen, daß die thermische Epimerisierung zunächst ausschließlich über den Bruch der peripheren Cyclopropanbindung erfolgt. Eine signifikante Razemisierung in den reisolierten Produkten 1e und 1e' beobachtet man erst, wenn man entweder die Thermolysezeit sehr stark verlängert oder die Temperatur drastisch erhöht. Ob diese

---

* Diese und alle folgenden Drehwerte sind nach der GC-Reinheit korrigiert. Sie wurden, wenn nicht anders angegeben, in Substanz gemessen.

Tabelle XIV Ergebnisse der Thermolyse von optisch aktivem 1e ($\alpha^{27}_{D;\ 578;\ 546}$: +453,2; 475,8; 550,8°)

T (K)	t (h)	(+)-1e $\alpha^{27}_{D;}$	578;	546;	GC-Reinh.	(+)-1e' $\alpha^{27}_{D;}$	578;	546;	GC-Reinh.	rel. opt. Reinh. 1e	1e'	1e : 1e'	
491,35	1	452,9	474,1	549,2	99,7	219,0	230,0	266,8	99,7	99,7	100	81,7	18,3
"	1,67	451,4	473,4	548,6	99,7	220,2	231,1	268,3	96,2	99,6	100	76,3	23,7
"	3,33	460,5	483,2	559,7	98,8	222,6	233,6	271,3	97,2	100	100	59,8	40,2
"	19,4	439,8	462,0	534,4	99,5	218,5	229,3	266,2	91,4	97,2	100	46,7	53,3
"	46,7	458,6	480,8	557,0	95,8	217,2	228,0	264,7	97,4	98,0	100	50,0	50,0**
"	92,8	417,5	437,9	506,9	95,0	187,6	197,0	228,5	97,1	89,0	89,1	44,3	55,7
"	144,0	434,3	477,1	552,5*	79,9	191,5	200,9	233,3	95,8	100	87,9	---**	
543,85	0,83	446,6	469,1	543,1	99,1	211,0	220,8	256,2	96,9	98,6	99,1	55,2	44,8**
557,05	1,53	313,0	326,8	377,1	99,4***	137,0	144,4	167,5	94,8***	68,8	63,5	49,0	51,0**
873,20****		-119,0	-137,9	-259,3	97,3*****					71,0		---**	

* In $CHCl_3$, c=1,608; wegen der großen Menge an Nebenprodukten mußte die Substanz zweimal gaschromatografisch gereinigt werden.

** Eine genaue Bestimmung des Verhältnisses von 1e : 1e' war wegen der Nebenprodukte auch mit einer Glaskapillarsäule nicht mehr möglich.

*** c=0,623 für 1e und 0,889 für 1e'; s. a. *

**** Im Strömungssystem (Quarzrohr, 0,002 Torr); Ausgangsmaterial 1e: $\alpha^{24}_{578;\ 546;\ 436}$ -167,7; -193,9; -364,1.

***** $\alpha^{24}_{578;\ 546;\ 436}$.

in beiden Produkten gleichermaßen beobachtete Razemisierung durch den zentralen Bindungsbruch und/oder durch zweimalige Vinylcyclopropanumlagerung (mit den achiralen Bicyclo{2.1.1}-hexennitrilen 17a und 17a' als Zwischenstoff) hervorgerufen wird, soll im nächsten Abschnitt an Hand von 1e'-3-d überprüft werden.

2.1.9 Thermolyse des deuterierten Nitrils 1e'-3-d.

Die Thermolyse von 1e'-3-d geschah in der gleichen Apparatur wie die des optisch aktiven Nitrils (+)-1e. Nach dem Auskondensieren der Thermolyseprodukte wurden die beiden deuterierten Bicyclo{3.1.0}hexennitrile 1e und 1e' durch präparative Gaschromatografie von den schon beschriebenen Nebenprodukten abgetrennt. Die Verteilung des Deuteriums in den beiden getrennten Diastereomeren konnte dann mit Hilfe der ^{2}H-NMR-Spektroskopie ermittelt werden.

Für die Thermolyse von 1e'-3-d haben wir Bedingungen gewählt, bei denen bereits in den optisch aktiven Nitrilen (+)-1e und (+)-1e' eine signifikante Razemisierung beobachtet wurde. Wegen der hierbei benötigten hohen Temperaturen (bzw. langen Thermolysezeiten) finden bereits die unerwünschten Nebenreaktionen zu den Cyclohexadienderivaten 48 und 49 und Benzonitril in größerem Ausmaß statt. Bei der Thermolyse von 1e'-3-d bei 551,25 K (3h 15min) betrug der Anteil der gewünschten Bicyclohexene 1e und 1e' noch 45% der flüchtigen Nitrile (es findet teilweise Polymerisation statt, so daß nur noch ein Teil des eingesetzten Nitrils an Umlagerungsprodukten zurückgewonnen wird). Nach gaschromatografischer Trennung erhielt man die beiden Produkte 1e in 96,4%iger und 1e' in 96,2%iger GC-Reinheit. Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen, daß die beiden Produkte hauptsächlich aus 1e-3-d und 1e'-3-d bestehen. Eine signifikante Deuterium-Umverteilung auf andere Positionen des jeweiligen Moleküls ließ sich diesen Spektren nicht entnehmen (Abbildung 12). Im ^{1}H-NMR-Spektrum von 1e besitzen die vinylischen Wasserstoffe an C-2 und C-3 sogar bei 270 MHz noch dieselbe Resonanzfrequenz, so daß die Analyse der Deuteriumverteilung hier unmöglich ist. Aber auch im 250 MHz-^{1}H-NMR-Spektrum von 1e', in denen die vinylischen Wasserstoffe an C-2 und C-3 unterschiedliche Resonanzfrequenzen besitzen, ist im deuterierten Thermolyseprodukt 1e' ein signifikantes Anwachsen des Restwasserstoffsignals an C-3 nicht nachzuweisen.

Einen Hinweis auf eine Deuterium-Umverteilung in den Thermolyseprodukten gaben die ^{2}H-NMR-Spektren. Während im ^{2}H-NMR-Spektrum des Ausgangsmaterials nur das Signal des Deuteriums an C-3 zu beobachten ist (Abbildung 13a), findet man in den reisolierten Thermolyseprodukten jeweils ein weiteres Deuteriumsignal, das zu hohem Feld verschoben ist (Abbildung 13b, c).

Aus der Differenz der Resonanzfrequenzen und der Spektrometerfrequenz (90 MHz) kann man jeweils den Unterschied der chemischen Verschiebung $\Delta\delta_D$ berechnen. Korrigiert man diese für Deuterium gültigen Werte auf die entsprechenden Wasserstoff-Werte, dann erhält man ein $\Delta\delta_H$. Diese Werte entsprechen jeweils der Differenz der chemischen Verschiebung von 3-H und 5-H.

1e $\Delta\delta_D$ = 48 Hz

$\Delta\delta_H$ = 312,8 Hz (ber.), 330,0 Hz (gef.),

1e' $\Delta\delta_D$ = 45 Hz

$\Delta\delta_H$ = 293,2 Hz (ber.), 300,0 Hz (gef.).

Aus der Integration der Deuteriumsignale ergab sich für 1e-3-d und 1e-5-d ein Verhältnis von 97 : 3 und für 1e'-3-d und 1e'-5-d ein Verhältnis von 95 : 5.

Wegen der unerwünschten Nebenreaktionen war es nicht möglich, den Anteil von 1e-5-d und 1e'-5-d durch längere Reaktionszeiten oder durch weitere Temperaturerhöhung wesentlich zu erhöhen. In einem zweiten Experiment haben wir 1e'-3-d in derselben Apparatur bei 521,35 K 24 h thermolysiert. In diesem Fall konnte lediglich 1e, das noch 4% der monomeren Produkte ausmachte, gaschromatografisch abgetrennt werden. Das ^{2}H-NMR-Spektrum zeigte wiederum ein Verhältnis von 97 : 3 an.

Obwohl 1e-5-d und 1e'-5-d jeweils nur in einem geringen Ausmaß gebildet werden, sprechen die Ergebnisse dafür, daß

unter den hier gewählten Thermolysebedingungen tatsächlich eine reversible Vinylcyclopropanumlagerung zu den entsprechenden Bicyclo{2.1.1}hexenderivaten gemäß Schema 18 stattfinden kann.

Für die kinetische Analyse des Reaktionsschemas 18 haben wir die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Parameter verwendet.

Abbildung 12a ^{1}H-NMR-Spektrum von 1e' aus der Thermolyse von 1e'-3-d (250 MHz, CCl_4)

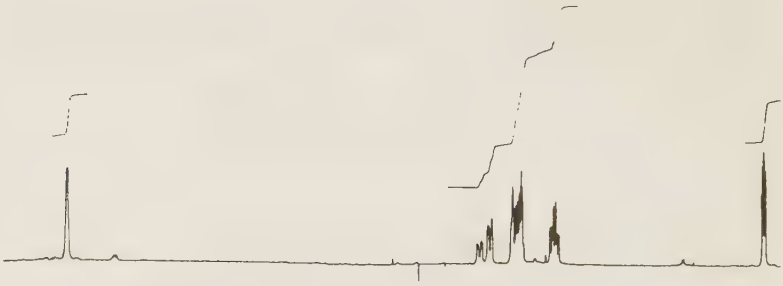


Abbildung 12b ^{1}H-NMR-Spektrum von 1e aus der Thermolyse von 1e'-3-d (250 MHz, CCl_4)

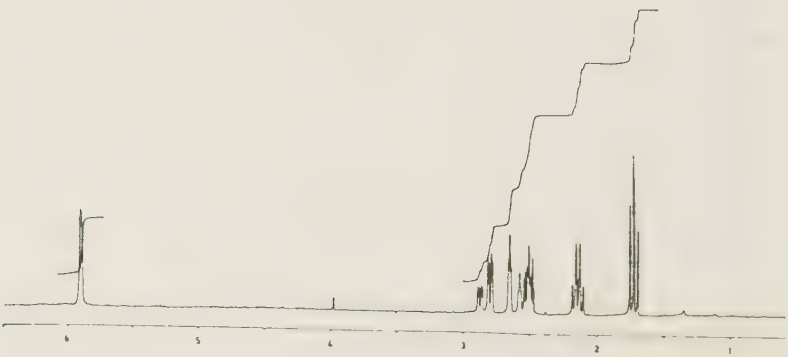
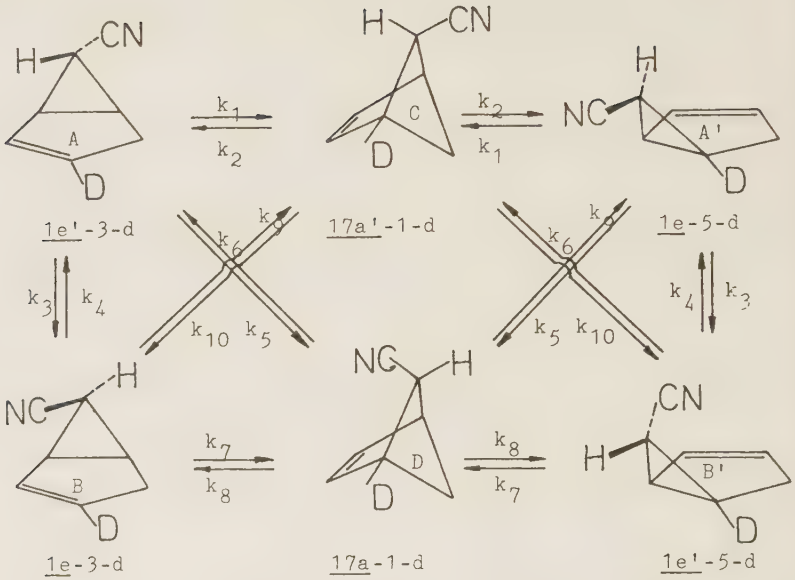


Abbildung 13a ^{2}H-NMR-Spektrum von 1e'-3-d (90 MHz, CCl_4)

Abbildung 13b ^{2}H-NMR-Spektrum von 1e' aus der Thermolyse von 1e'-3-d (90 MHz, CCl_4)

Abbildung 13c ^{2}H-NMR-Spektrum von 1e aus der Thermolyse von 1e'-3-d (90 MHz, CCl_4)

Schema 18



Unbekannt sind in obigem Schema die Größen k_1, k_5, k_7, k_9; deren Bestimmung sich durch folgende Beziehungen ableiten lassen:

$$-\frac{d\{A\}}{dt} = k_1\{A\} + k_3\{A\} + k_5\{A\} - k_2\{C\} - k_4\{B\} - k_6\{C\}$$

$$-\frac{d\{B\}}{dt} = k_4\{B\} + k_7\{B\} + k_8\{B\} - k_3\{A\} - k_8\{D\} - k_{10}\{C\}$$

$$-\frac{d\{C\}}{dt} = 2k_2\{C\} + 2k_{10}\{C\} - k_1\{A\} - k_1\{A'\} - k_9\{B\} - k_9\{B'\}$$

$$-\frac{d\{D\}}{dt} = 2k_6\{D\} + 2k_8\{D\} - k_5\{A\} - k_5\{A'\} - k_7\{B\} - k_7\{B'\}$$

Für $-\frac{d\{C\}}{dt}$ und $-\frac{d\{D\}}{dt}$ kann man die "steady state" Bedingungen annehmen und diese Ausdrücke gleich Null setzen.
(da k_1 bzw. $k_5 << k_3$ und k_7 bzw. $k_9 << k_4$).

Da die Gleichgewichtseinstellung zwischen A und B sicherlich schnell relativ zur Umlagerung A ⟶ C + D und B ⟶ C + D erfolgt, kann man ohne großen Fehler $k_3 \{A\} = k_4 \{B\}$ setzen.

$$\{A'\}_\infty = \frac{1}{2} \{A\}_\infty$$

$$\{B'\}_\infty = \frac{1}{2} \{B\}_\infty$$

Für die unbekannten Geschwindigkeitskonstanten k_1, k_5, k_7 und k_9 kann man gemäß Schema 19 folgende Beziehungen ableiten:

$$\Delta G_9^{\ddagger} = \Delta G_1^{\ddagger} + \Delta G_{10}^{\ddagger} - \Delta G_2^{\ddagger} - \Delta G_3^{\ddagger} + \Delta G_4^{\ddagger}$$

$$-\ln k_9 = -\ln k_1 - \ln k_{10} + \ln k_2 + \ln k_3 - \ln k_4 \Longrightarrow$$

$$\ln \frac{k_1}{k_9} = \ln \frac{k_2 \times k_3}{k_{10} \times k_4} \Longrightarrow \qquad \boxed{k_9 = \frac{k_1 \times k_{10} \times k_4}{k_2 \times k_3}} \qquad (1)$$

$$\Delta G_5^{\ddagger} = \Delta G_1^{\ddagger} + \Delta G_6^{\ddagger} - \Delta G_1^{\ddagger} - \Delta G$$

$$-\ln k_5 = -\ln k_1 - \ln k_6 + \ln k_2 + \ln K$$

$$\frac{k_1}{k_5} = \frac{k_2 \times K}{k_6} \Longrightarrow \qquad \boxed{k_5 = \frac{k_1 \times k_6}{k_2 \times K}} \qquad (2)$$

$$\Delta G_7^{\ddagger} = \Delta G_5^{\ddagger} + \Delta G_8^{\ddagger} - \Delta G_6^{\ddagger} + \Delta G_4^{\ddagger} - \Delta G_3^{\ddagger}$$

$$-\ln k_7 = -\ln k_5 - \ln k_8 + \ln k_6 - \ln k_4 + \ln k_3$$

$$\frac{k_5}{k_7} = \frac{k_6 \times k_3}{k_8 \times k_4} \qquad k_7 = \frac{k_5 \times k_8 \times k_4}{k_6 \times k_3} = \frac{k_1 \times k_6 \times k_8 \times k_4}{k_2 \times K \times k_6 \times k_3} \Longrightarrow$$

$$\boxed{k_7 = \frac{k_1 \times k_8 \times k_4}{k_2 \times k_3 \times K}} \qquad (3)$$

Aus den steady-state Bedingungen folgt:

$$\{C\} = \frac{k_1 (\{A\} + \{A'\}) + k_9 (\{B\} + \{B'\})}{2(k_2 + k_{10})}$$

$$\{D\} = \frac{k_5\ (\{A\} + \{A'\}) + k_7\ (\{B\} + \{B'\})}{2\ (k_2 + k_{10})}$$

$$\{A\} + \{A'\} = \{A\}_\infty \qquad \{B\} + \{B'\} = \{B\}_\infty$$

$$-\frac{d\{A\}}{dt} = (k_1 + k_5) \times \{A\} - \frac{k_1 \times k_2\ \{A\}_\infty + k_2 \times k_9\ \{B\}_\infty}{2\ (k_2 + k_{10})} -$$

$$\frac{k_5 \times k_6\ \{A\}_\infty + k_7\ \{B\}_\infty}{2\ (k_6 + k_8)}$$

$$= k_1\ \{A\}\ (1 + \frac{k_6}{k_2 \times K}) - k_1 \frac{k_2\ \{A\}_\infty + \frac{k_2 \times k_4 \times k_{10}}{k_2 \times k_3}\ \{B\}_\infty}{2\ (k_2 + k_{10})} -$$

$$k_1 \frac{\frac{k_6^2\ \{A\}_\infty}{k_2 \times K} + \frac{k_6 \times k_8 \times k_4\ \{B\}_\infty}{k_2 \times K \times k_3}}{2\ (k_6 + k_8)} \qquad \frac{k_4}{k_3}\ \{B\}_\infty = \{A\}_\infty$$

$$= k_1\ \{A\}\ (1 + \frac{k_6}{k_2 \times K}) - \frac{k_1\ \{A\}_\infty}{2} - \frac{k_1 \times k_6\ \{A\}_\infty}{2\ k_2 \times K}$$

$$= k_1\ (1 + \frac{k_6}{k_2 \times K})\ (\{A\} - \frac{\{A\}_\infty}{2})$$

$$\int_{\{A\}_\infty}^{\{A\}_t} d \ln\ (\{A\} - \frac{\{A\}_\infty}{2}) = -\ (1 + \frac{k_6}{k_2 \times K})\ k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln\ (\{A\}_\infty - \frac{\{A\}_\infty}{2}) - \ln\ (\{A\}_t - \frac{\{A\}_\infty}{2}) = (1 + \frac{k_6}{k_2 \times K}) \int_0^t dt$$

$$\boxed{\ln \frac{\{A\}_\infty}{2\ \{A\}_t - \{A\}_\infty} = (1 + \frac{k_6}{k_2 \times K})\ k_1 \times t} \qquad (4)$$

$$-\frac{d\{B\}}{dt} = \{B\}\ (k_7 + k_9) - \frac{k_5 \times k_3\ \{A\}_\infty + k_7 \times k_8\ \{B\}_\infty}{2\ (k_6 + k_8)} -$$

$$\frac{k_{10} \times k_1\ \{A\}_\infty + k_9 \times k_{10}\ \{B\}_\infty}{2\ (k_2 + k_{10})}$$

$$= \{B\} \left(\frac{k_1 \times k_8 \times k_4}{k_2 \times k_3 \times K} + \frac{k_1 \times k_{10} \times k_4}{k_2 \times k_3}\right) -$$

$$\frac{\frac{k_1 \times k_6 \times k_8}{k_2 \times K} \{A\}_\infty + \frac{k_1 \times k_8^2}{k_2 \times K} \{A\}_\infty}{2 (k_6 + k_8)} -$$

$$\frac{K \times k_{10} \{A\}_\infty + \frac{k_1 \times k_{10}^2}{k_2} \{A\}_\infty}{2 (k_2 + k_{10})}$$

$$= \frac{k_1 \times k_4 \{B\}}{k_3 \times k_2} \left(\frac{k_8}{K} + k_{10}\right) - \frac{k_1 \{A\}_\infty}{2k_2} \left(\frac{k_8}{K} + k_{10}\right)$$

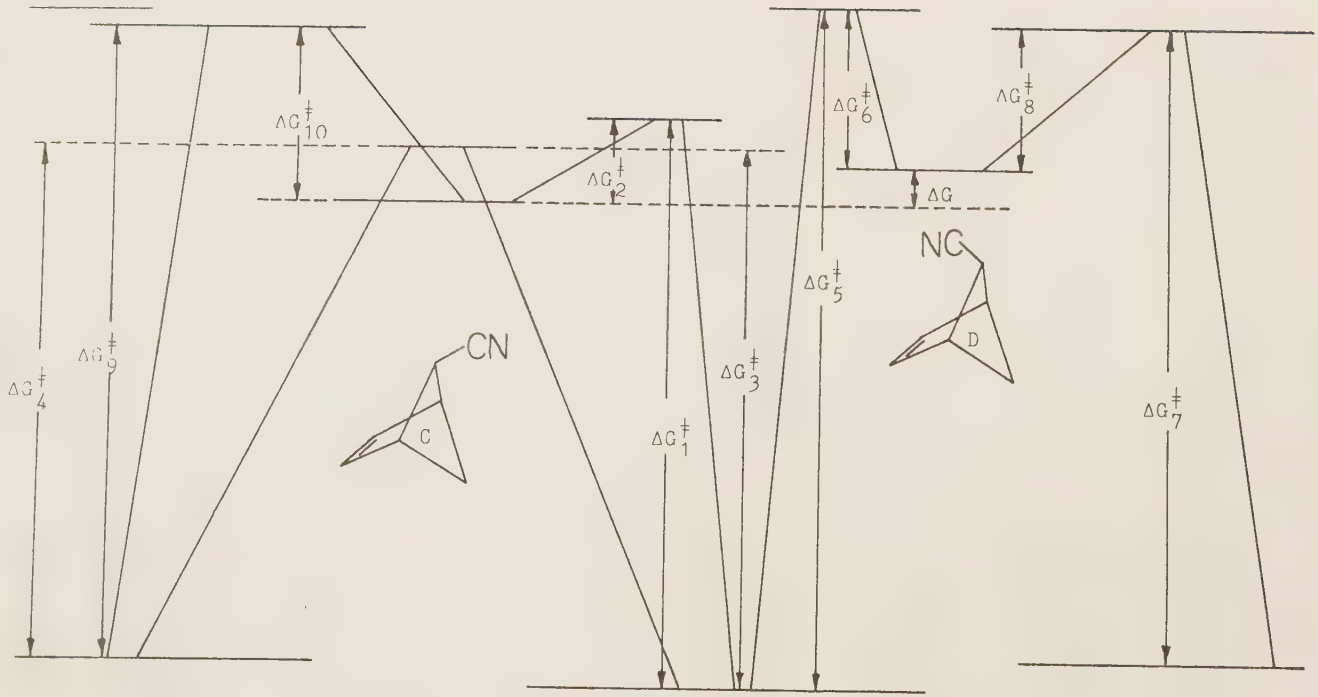
$$= \left(\{B\} - \frac{\{B\}_\infty}{2}\right) \times \frac{k_1 \times k_4}{k_3 \times k_2} \left(\frac{k_8}{K} + k_{10}\right)$$

$$\int_{\{B\}_\infty}^{\{B\}_t} d \ln \left(\{B\} - \frac{\{B\}_\infty}{2}\right) = - \frac{k_1 \times k_4}{K \times k_2 \times k_3} (k_8 + k_{10}K) \int_0^t dt$$

$$\boxed{\ln \frac{\{B\}_\infty}{2 \{B\}_t - \{B\}_\infty} = \frac{k_1 \times k_4}{K \times k_2 \times k_3} (k_8 + k_{10}K)t} \qquad (5)$$

Aus den bekannten Arrheniusgleichungen lassen sich für die Thermolysetemperatur 551,25 K folgende Geschwindigkeitskonstanten berechnen:

Schema 19


$\Delta G^{\ddagger}_{10}$
$\Delta G^{\ddagger}_{2}$
$\Delta G^{\ddagger}_{6}$
$\Delta G^{\ddagger}_{8}$
ΔG
$\Delta G^{\ddagger}_{4}$
$\Delta G^{\ddagger}_{9}$
$\Delta G^{\ddagger}_{1}$
$\Delta G^{\ddagger}_{3}$
$\Delta G^{\ddagger}_{5}$
$\Delta G^{\ddagger}_{7}$
CN
C
NC
D
NC
B
CN
A
NC
B

$k_2 = 4{,}147 \times 10^{13} \exp -29020/RT = 129{,}25 \ s^{-1}$

$k_{10} = 4{,}771 \times 10^{13} \exp -30670/RT = 32{,}97$ "

$k_6 = 3{,}813 \times 10^{13} \exp -31040/RT = 18{,}80$ "

$k_8 = 4{,}198 \times 10^{13} \exp -30830/RT = 25{,}07$ "

$k_3 = 3{,}51 \times 10^{13} \exp -40120/RT = 0{,}0044$ "

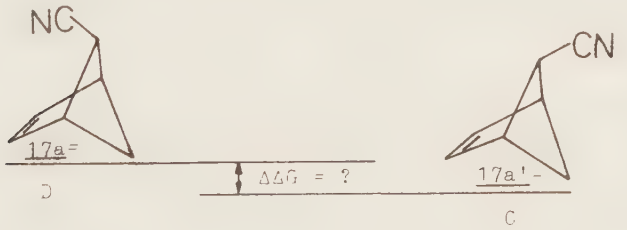
$k_4 = 5{,}56 \times 10^{13} \exp -40350/RT = 0{,}0056$ "

$$k_9 = \frac{k_1 \times k_{10} \times k_4}{k_2 \times k_3} = 0{,}3247 \ k_1$$

$$k_5 = \frac{k_1 \times k_6}{k_2 \times K} = 0{,}1916 \ k_1$$

$$k_7 = \frac{k_1 \times k_8 \times k_4}{k_2 \times k_3 \times K} = 0{,}3253 \ k_1$$

Unbekannt ist im Energieschema 19 die Differenz $\Delta\Delta G$ der beiden epimeren Bicyclo{2.1.1}hexencarbonitrile 17a und 17a'. Die Bestimmung dieser Energiedifferenz sollte nach mehreren Verfahren möglich sein.



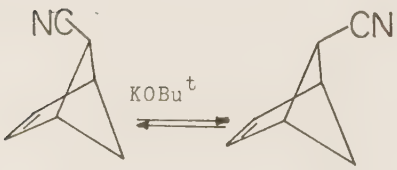
1) Durch katalytische Ringöffnung und kalorimetrische Bestimmung der freiwerdenden Wärmemenge (bei identischen Reaktionsprodukten aus 17a und 17a'.

2) Durch die Bestimmung der Hydrierwärme bei der katalytischen Hydrierung (bei identischen Reaktionsprodukten).

3) Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten.

Wir haben die Energiedifferenz aus der Temperaturabhängigkeit der basischen Äquilibrierung von 17a ⟷ 17a' mit Kaliumtertiärbutanolat in Tetrahydrofuran ermittelt. In Tabelle 15 sind die so gewonnenen Gleichgewichtskonstanten bei vier verschiedenen Temperaturen aufgeführt.

Tabelle XV Basische Äquilibrierung von 17a mit Kaliumtertiärbutanolat.



17a	17a'	T [K]	K (17a'/17a)
25,6	74,4	298,15	0,3432
28,2	71,8	321,50	0,3928
28,7	71,3	333,15	0,4015
31,2	68,8	353,00	0,4535

Mit Hilfe der van't Hoffschen Reaktionsisotherme

$$\ln K = -\frac{\Delta\Delta H}{RT} + \frac{\Delta\Delta S}{R}$$

lassen sich aus den Werten $-\frac{\Delta\Delta H}{R} = -516,17$, const. = 1,936, $\Delta\Delta H = 1,03 \pm 0,10$ kcal/Mol, $\Delta\Delta S = 3,86 \pm 0,32$ cal/K Mol berechnen: $\Delta\Delta G = 0,7$ kcal/Mol.

Aus den Thermolysedaten von 1e'-3-d mit T = 551,25 K und t = 11700 s und den Verhältnissen:

A	A'
95	5

B	B'
97	3

läßt sich aus (4) mit A k_1 bestimmen.

$$k_1 = \frac{\ln \frac{\{A\}_\infty}{2\{A\}_t - \{A\}_\infty}}{(1 + \frac{k_6}{k_2 \times K})\, t} = 7{,}56 \times 10^{-6}\ s^{-1}$$

und aus (5) mit B:

$$k_1 = \frac{(\ln \frac{\{B\}_\infty}{2\{B\}_t - \{B\}_\infty})K \times k_2 \times k_3}{k_4 \times t\ (k_8 \times k_{10} \times K)} = 8{,}14 \times 10^{-6}\ s^{-1}. \Longrightarrow$$

$$\bar{k}_1 = 7{,}85 \times 10^{-6}\ s^{-1}.$$

Mit k_1 lassen sich aus (1), (2) und (3) die unbekannten Geschwindigkeitskonstanten k_5, k_7 und k_9 berechnen:

k_5 (aus 2) = $1{,}5 \times 10^{-6}\ s^{-1}$,
k_7 (aus 3) = $2{,}5 \times 10^{-6}$ " ,
k_9 (aus 1) = $2{,}5 \times 10^{-6}$ ".

Für einen mittleren A-Faktor von $4{,}3 \times 10^{13}\ s^{-1}$ lassen sich aus:

$$E_a = RT \ln \frac{A}{K}$$

die zugehörigen Aktivierungsenergien berechnen:

E_{a1} = 47,3 kcal/Mol
E_{a5} = 49,1 "
E_{a7} = 48,5 "
E_{a9} = 48,5 "

Eine zweite Thermolyse von 1e'-3-d bei 521,35 K und einer Thermolysezeit von 86400 Sekunden ergab nach Abtrennung von 1e (1e' konnte wegen der großen Menge an Nebenprodukten nicht gereinigt werden) ein Verhältnis von 1e-3-d : 1e-5-d = 97 : 3.

Aus:

k_2 = 28,36 s^{-1}

k_{10} = 6,64 "

k_6 = 3,71 "

k_8 = 5,00 "

k_3 = 0,0005 "

k_4 = 0,0007 "

K = 0,719 " bei 521,35 K folgt:

k_1 = 9,2 x 10^{-7} s^{-1}

k_5 = 1,7 x 10^{-7} "

k_7 = 3,2 x 10^{-7} "

k_9 = 3,0 x 10^{-7} " und:

E_{a1} = 46,9 kcal/Mol

E_{a5} = 48,7 "

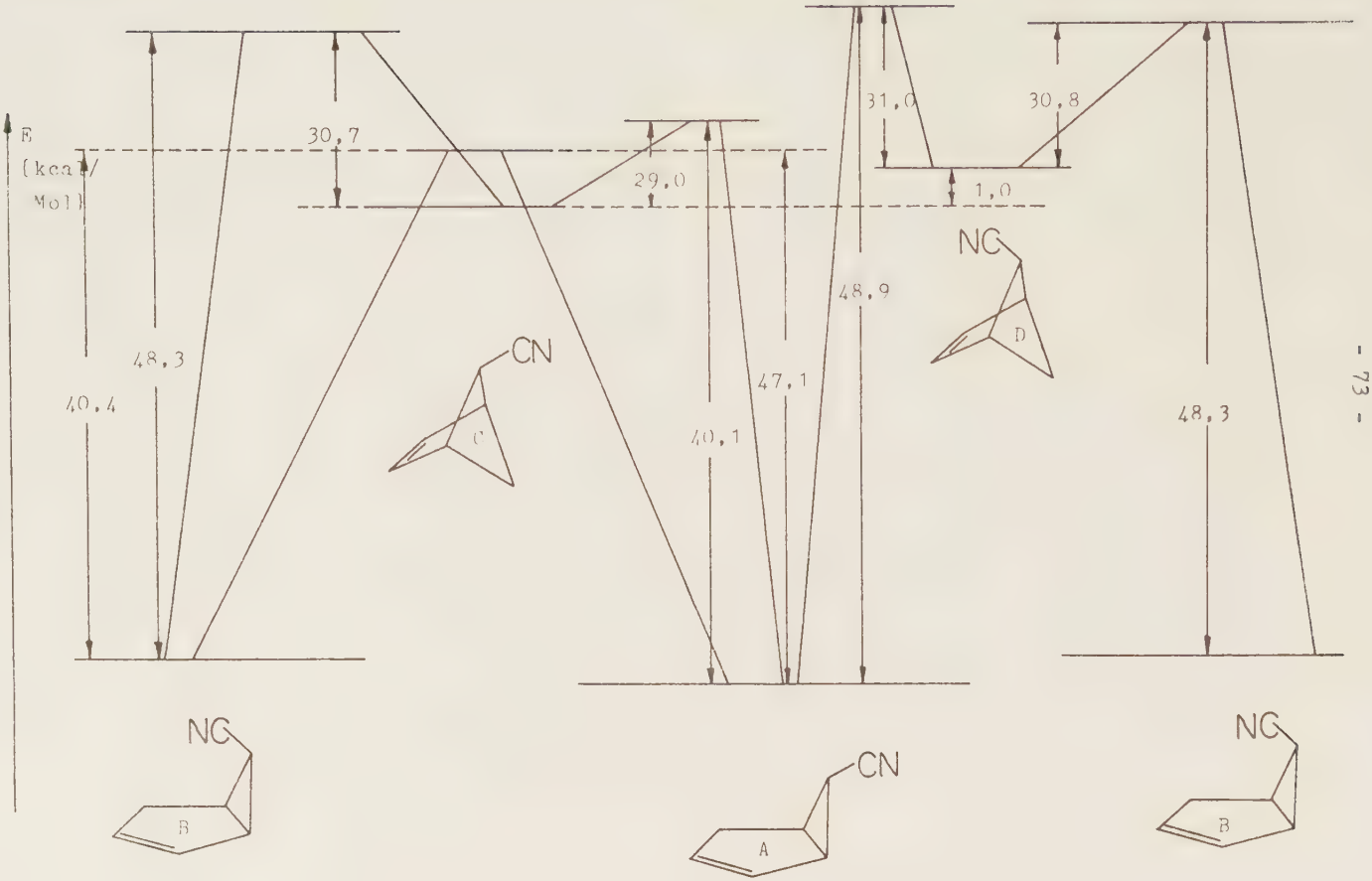
E_{a7} = 48,0 "

E_{a9} = 48,1 " .

Mit den so gewonnenen Werten lassen sich alle in Abbildung 1 bzw. Schema 19 angegebenen Energiebarrieren zahlenmäßig wiedergeben (Schema 20).

Die gefundene Energiedifferenz von 17,8±0,3 kcal/Mol vom Bicyclo{2.1.1}hex-2-en- zum Bicyclo{3.1.0}hex-2-ensystem stimmt gut mit den aus Benson-Inkrement-Daten für das Bicyclo-{3.1.0}hex-2-en abgeschätzten Wert von 36,7 kcal/Mol und mit dem aus Kraftfeldberechnungen gefundenen Wert von 51,4 kcal/Mol für das Bicyclo{2.1.1}hex-2-en berechneten Wert $\Delta\Delta H_f^o$ = 14,7 kcal/Mol überein (s. Tabelle III). Bei dieser Abschätzung wird der Effekt der Nitrilgruppe an C-5 nicht berücksichtigt.

Schema 20

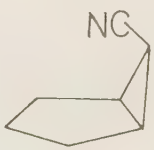

E
(kcal/
Mol)
30,7
48,3
40,4
29,0
47,1
40,1
31,0
1,0
48,9
30,8
48,3
CN
C
NC
D
NC
B
CN
A
NC
B

Prinzipiell sollte es möglich sein, diese Energiedifferenz aus den beiden Systemen auch direkt zu bestimmen. Als Möglichkeiten bieten sich hierzu 1) die katalytische Ringöffnung und 2) die Bestimmung der Hydrierwärme der beiden Systeme, die in beiden Fällen zu den gleichen Reaktionsprodukten führen müssen, an. Die freiwerdende Wärmemenge gestattet dann, die Energiedifferenz zu bestimmen.

Versuche, das Ringsystem des Bicyclo{2.1.1}hexennitril 17a durch verschiedene Katalysatoren (z. B. Pd/C, $AgBF_4$, $BF_3 \cdot Et_2O$, $PdCl_2$, $(PPh_3)_3RhCl$) analog zu anderen gespannten cyclischen Systemen[51] zu öffnen, ergaben in keinem Falle bei Raumtemperatur eine Reaktion. Erst bei Temperaturen, bei denen auch in der Gasphase Umlagerung eintrat, fand die Bildung der Bicyclo{3.1.0}hex-2-ensysteme 1e und 1e' statt. Die Katalysatoren hatten keinen nennenswerten Einfluß auf die Geschwindigkeit der Reaktion.

Die katalytische Hydrierung des Bicyclo{2.1.1}hex-2-ens 17a und des Bicyclo{3.1.0}hex-2-ens 1e mit Palladium-Aktivkohle in Cyclohexan oder Methanol verlief in beiden Fällen nur unter Aufnahme von einem Mol Wasserstoff und stoppte dann. Reaktionsprodukt war in beiden Fällen das entsprechende hydrierte System 50 bzw. 51, deren Konstitution in beiden Fällen durch das Molekulargewicht von 107 (MS, $M^{\oplus}$-Peak bei 107, ber. für C_7H_9N = 107) und durch ihre ^{1}H-NMR-Spektren (s. Abbildung 14, 15) bewiesen wurde.

50



51

Abbildung 14 ^{1}H-NMR-Spektrum von 50 (60 MHz, $CDCl_3$)

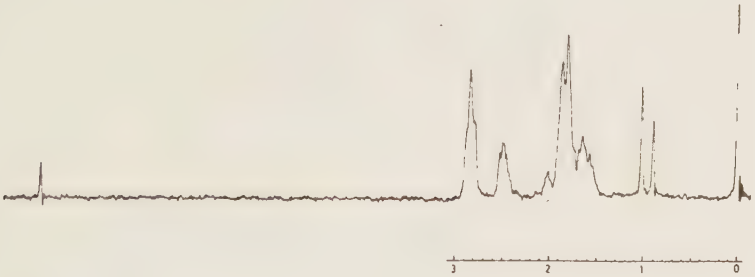
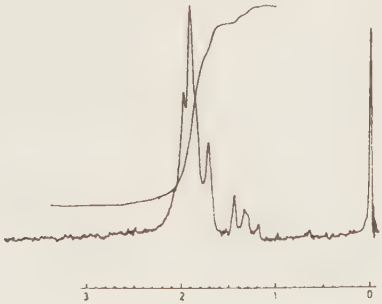


Abbildung 15 ^{1}H-NMR-Spektrum von 51 (60 MHz, $CDCl_3$)



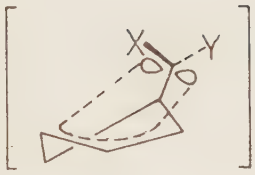
Der Übergangszustand der Bicyclo{2.1.1}hexen ⟶ Bicyclo-{3.1.0}hexen-Umlagerung liegt nach den in Schema 20 aufgeführten Ergebnissen mindestens um ca. 8 kcal/Mol höher als der Übergangszustand der Diastereomerisierung im Bicyclo-{3.1.0}hexen-System. Bei der durch peripheren Bindungsbruch eingeleiteten Diastereomerisierung muß ein nicht-bindender Zustand durchlaufen werden. Dieser Prozeß kann daher als der diradikalische Modellprozeß angesehen werden.

Da die Aktivierungsbarrieren von 1,3-Diradikalen zu Cyclopropanen nach wie vor unbekannt sind, gibt hier die Aktivierungsenthalpie der Diastereomerisierung im Bicyclo{3.1.0}-hexen nur den Maximalwert für die Bildungsenthalpie des Diradikals 52 relativ zum Bicyclo{3.1.0}hexen-Grundzustand wieder.

Wenn die formal "Woodward-Hoffmann" -erlaubten Produkte 1e und 1e' der Umlagerungen 17a ⟶ 1e + 1e' und 17a' ⟶ 1e + 1e' einem konzertierten Prozeß entstammen sollten, dann könnte man dem aromatischen Übergangszustand 53 gegenüber dem üblicherweise als Modell verwendeten Diradikal eine "negative" Resonanzenergie von mindestens 8 kcal/Mol zuschreiben. Es ist daher plausibler, für die Umlagerungen 17a ⟶ 1e + 1e' und 17a' ⟶ 1e + 1e' jeweils einen diradikalischen Verlauf anzunehmen.

In diesem Fall besitzen die Aktivierungsbarrieren für den Ringschluß zwischen C-1 und C-6 bzw. zwischen C-3 und C-6 im Diradikal 52 sehr unterschiedliche Werte, die vielleicht schon ein Ausdruck der unterschiedlichen Spannungsenergien der Grundzustände sind. Analog hierzu könnte dieser gegenläufige Spannungseffekt den Energieinhalt des aromatischen Übergangszustandes 53 erhöhen, so daß das entspannte Diradikal 52 kein geeignetes Modell darstellt.

52



53

Da der Übergangszustand der Bicyclo{2.1.1}hexen ⟶ Bicyclo-{3.1.0}hexen-Umlagerung energetisch wesentlich über dem der Diastereomerisierung im Bicyclo{3.1.0}hexen liegt, könnte bei der Thermolyse in der Gasphase die jeweils geringere Stereoselektivität der Umlagerungen 17a ⟶ 1e + 1e' und 17a' ⟶ 1e + 1e' darauf beruhen, daß zunächst chemisch aktiviertes 1e bzw. 1e' gebildet wird, in dem dann die monomolekulare Diastereomerisierung mit der bimolekularen Stoßdesaktivierung konkurriert und somit das andere Diastereomere 1e bzw. 1e' auf diesem Wege entsteht.

Wir haben daher die Druckabhängigkeit der Umlagerung 17a ⟶ 1e + 1e' im Bereich von 0,9 bis 412,9 Torr untersucht (Tabelle XVI). Weder die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtabnahme von 17a noch die Produktverteilung zeigt in diesem Bereich eine signifikante Druckabhängigkeit, so daß eine Diastereomerisierung durch chemische Aktivierung auszuschliessen ist.

Die vorliegenden Ergebnisse erlauben noch keine entgültige Entscheidung, ob die Umlagerung 17a ⟶ 1e + 1e' und 17a' ⟶ 1e + 1e' ausschließlich über diradikalische Prozesse verlaufen oder ob in diesen Umlagerungen diradikalische und konzertierte Prozesse miteinander konkurrieren.

Eine Entscheidung zu diesen beiden Möglichkeiten sollte vielleicht die Druckabhängigkeit der Reaktion in Lösung geben. Die unterschiedlichen Bindungsverhältnisse in den beiden Übergangszuständen sollten sich verschieden große

Tabelle XVI Thermolyse von 17a bei verschiedenen Drucken, T = 371,45 K

p (Torr)	1e'*	1e*	$k_{17a \rightarrow 1e+1e'}$	$k_{17a \rightarrow 1e'}$	$k_{17a \rightarrow 1e}$	x 10^{-5} (s^{-1})
0,9	35,0±0,3	65,0±0,3	5,5	1,9	3,6	
18,4	35,8±0,6	64,2±0,6	5,8	2,1	3,7	
36,7	37,0±1,3	63,0±1,3	5,6	2,1	3,5	
412,9	37,5±0,3	62,5±0,3	5,5	2,1	3,4	

* Die Produktverteilung von 1e und 1e' ist etwas Verschieden von denen der Kinetik der Umlagerung von 17a und 17a' (Tabelle IX). Die Ursache dürfte in der Analytik liegen. Für die in Tabelle IX gefundenen Werte wurde eine gepackte Säule (DC 200), für die obigen und alle folgenden Werte eine Squalan-Glaskapillarsäule benutzt; die mit letzterer Säule erhaltenen Ergebnisse sind sicherlich genauer.

"Aktivierungsvolumina" bemerkbar machen. So sollte das Aktivierungsvolumen des diradikalischen Prozesses größer sein als das des durch Orbitalsymmetrie kontrollierten Prozesses. Eine Druckerhöhung sollte daher das Produktverhältnis jeweils zur Seite des möglicherweise durch eine konzertierte Reaktion gebildeten Produkts verschieben[52].

Wir haben daher die Umlagerung 17a ⟶ 1e + 1e' in Toluollösung sowohl bei Normaldruck (1 bar) als auch bei 3,5 kbar untersucht*. Bei der Thermolyse von 17a (368,15 K, 2h, Toluol) ändert sich das Produktverhältnis von 1e und 1e' nicht, wenn man den Druck von 1 bar auf 3,5 kbar erhöht. In beiden Fällen beträgt das Verhältnis von 1e : 1e' = 78,8 : 21,2.

Dieser Versuch gibt somit keinen Anhaltspunkt dafür, daß für die Bildung der beiden Produkte konkurrierende Prozesse verantwortlich sind, sondern spricht vielmehr dafür, daß beide Produkte aus einem intermediären Diradikal stammen, das keine vollständige Äquilibrierung erfahren hat. Da bisher nur wenige Beispiele existieren, bei denen sich konkurrierende konzertierte und mehrstufige Prozesse durch die Druckabhängigkeit des Produktverhältnisses erkennen ließen[53], könnte der hier gesuchte Effekt in dem relativ "kleinen" Druckbereich von 3,5 kbar zu gering sein, um ihn experimentell nachweisen zu können. Für eine entgültige Aussage wäre es sicherlich wünschenswert, wenn man in den Druckbereich > 10 kbar vorstoßen könnte**

---

*Für die Überlassung der Apparatur sei Prof. Dr. G. M. Schneider gedankt.

** Eine bei 7 kbar durchgeführte Thermolyse (4 h, 100°C, 0,5% 17a in Toluol ergab ein Verhältnis von 1e' : 1e = 77,70±1,34 : 22,30±1,34. Bei 2 bar betrug das Verhältnis 81,04±0,16 : 18,96±0,16. (B. Dogan, unveröffentlicht).

Überraschend ist das Produktverhältnis von 1e' zu 1e. Betrug es bei der Gasphasenthermolyse noch 40,7 : 59,3, so ist bei der Lösungsmittelthermolyse eine Erhöhung der Stereoselektivität auf 21,2 : 78,8 zugunsten des formal Woodward-Hoffmann-erlaubten Produktes 1e zu beobachten. (Ein ähnliches Ergebnis brachten auch schon die Versuche zur katalytischen Ringöffnung in Lösung).

Da das Produktverhältnis in der Gasphase keine signifikante Druckabhängigkeit zeigt, kann die höhere Stereoselektivität der Umlagerung in Lösung nicht mit der Unterdrückung chemisch aktivierter Prozesse erklärt werden. Um diesem überraschenden Phänomen der höheren Stereoselektivität in Lösung auf die Spur zu kommen, haben wir das Produktverhältnis in Abhängigkeit von der Polarität des Lösungsmittels untersucht (s. Tabelle XVII).

Das Produktverhältnis 1e' : 1e fällt etwas mit der Polarität des Lösungsmittels, von 21,9 : 78,1 in n-Hexan auf 15,7 : 84,3 in Acetonitril. Allerdings ist dieser Effekt geringer als vom Übergang von der Gasphase zur Lösung.

Die Geschwindigkeit und Stereoselektivität der Umlagerung 17a' ⟶ 1e' + 1e ändert sich ebenfalls, wenn man von der Gasphase in die flüssige Phase übergeht (Tabelle XVII). Die Geschwindigkeitskonstante (Gasphase: 17a' ⟶ 1e' + 1e $k = 4{,}9 \times 10^{-5} s^{-1}$) nimmt wieder um den Faktor ~2 zu. Die Stereoselektivität nimmt dagegen ab (Gasphase: 1e' : 1e = 88,9 : 10,1 (Tabelle IX). Die Abhängigkeit von der Lösungsmittelpolarität ist allerdings wiederum gering. Mit steigender Lösungsmittelpolarität nimmt die Selektivität noch gering ab.

Tabelle XVII Thermolyse von 17a und 17a' in verschiedenen Lösungsmitteln

1) Reaktion 17a —— 1e' + 1e (T = 368,15 K)

Lösungsmittel	$\varepsilon_{20°C}$[55]	1e'	1e	$k_{17a \rightarrow 1e'+1e}$	$k_{17a \rightarrow 1e'}$	$k_{17a \rightarrow 1e}$
						x 10^{-5} {s^{-1}}
n-Hexan	1,89	21,9±1,3	78,1±1,3	5,9	1,3	4,6
Benzol	2,28	19,8±0,2	80,2±0,2	6,2	1,2	5,0
Aceton	21,5	17,7±0,3	82,3±0,3	6,5	1,2	5,3
Acetonitril	37,5	15,7±0,4*	84,3±0,4*	6,6	1,0	5,6
Formamid	109	16,1±0,4*	83,9±0,4*	10,1	1,6	8,5

2) Reaktion 17a' —— 1e' + 1e (T = 353,15 K)

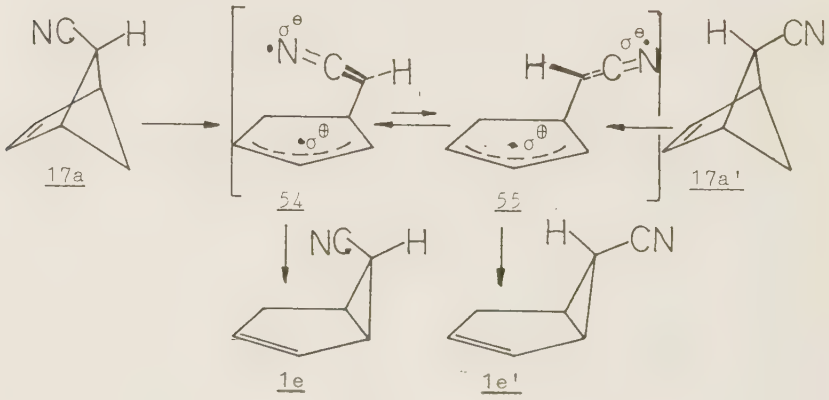
				17a'	17a'	17a'
Benzol	2,28	79,6±0,8	20,4±0,8	11,6	9.2	2,4
Acetonitril	37,5	76,4±2,9*	24,6±2,9*	12,7	9,7	3,1

* Infolge starken Tailings im Gaschromatogramm, hervorgerufen durch das polare Lösungsmittel, sind diese Werte ungenauer.

Eine vergleichbare Beschleunigung der Umlagerung in Lösung gegenüber der Gasphase ist bereits auch in anderen Systemen beobachtet worden[54] und braucht kein Indiz für einen polaren Mechanismus zu sein. Überraschend ist die Änderung der Stereoselektivität, die in einem Fall (17a) zunimmt und im anderen Fall (17a') abnimmt. In beiden Fällen wird in Lösung offensichtlich die Bildung von 1e günstiger.

Eine mögliche, wenn auch sehr spekulative Erklärung für die Änderung der Stereoselektivität könnte vielleicht die Annahme geben, daß das intermediäre Diradikal in Lösung einen etwas polareren Charakter als in der Gasphase besitzt, so daß wegen der geringeren Ladungstrennung die Struktur 54 günstiger als 55 ist.

Schema 21

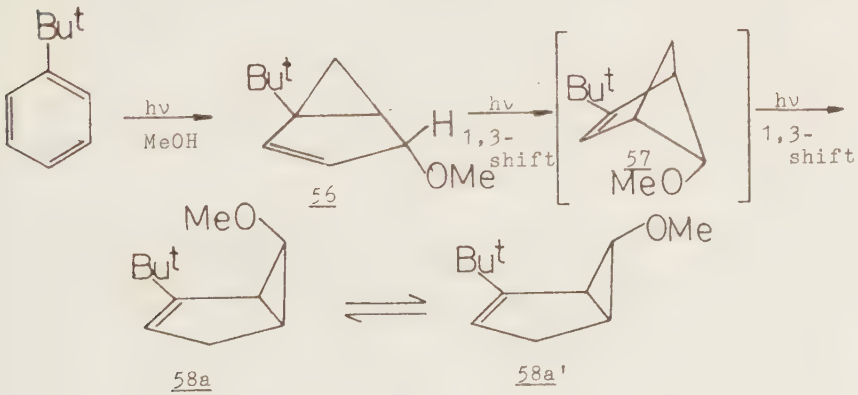


2.1.10 Photolyse der epimeren Bicyclo{2.1.1}hex-2-en-5-carbonitrile 17a, 17a'; der epimeren Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonitrile 1e, 1e' und des optisch aktiven Nitrils (+)-1e.

2.1.10.1 Die bisher bekannten photochemischen Eigenschaften dieser Systeme.

Während das thermische Verhalten der Bicyclo{2.1.1}hex-2-ene und der Bicyclo{3.1.0}hex-2-ene, wie eingangs beschrieben, an vielen Beispielen untersucht wurde, existiert für das photochemische Verhalten dieser Verbindungen nur sehr wenig Versuchsmaterial. Photolysen von Bicyclo{2.1.1}hexenen sind bisher in der Literatur nicht beschrieben, eine intermediäre Bildung eines Bicyclo{2.1.1}hexens bei der Photolyse von t-Butylbenzol in Methanol wurde von Izawa et al[56] auf Grund der gefundenen Produktverteilung in Erwägung gezogen.

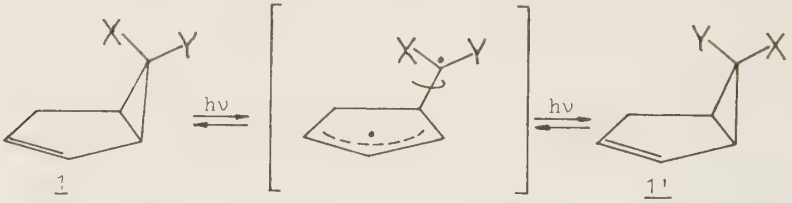
Schema 22



56 ist das primäre Photoprodukt, 58a und 58a' sollen sich daraus über ein (nicht isoliertes bzw. nachgewiesenes Bicyclo-{2.1.1}hexen 57 bilden.

Bei der Belichtung von Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-Derivaten wird ausschließlich Epimerisierung der Verbindungen beobachtet. Mechanistisch ergeben sich für diese Reaktion wie bei der Thermolyse der entsprechenden Verbindungen drei Reaktionswege: 1) Epimerisierung durch Bruch der zentralen, 2) durch Bruch der peripheren Cyclopropanbindung und 3) Epimerisierung über ein Bicyclo{2.1.1}hexen (s. Schema 6, S. 13) Eine Entscheidung hierüber sollte die Photolyse eines optisch aktiven Bicyclo{3.1.0}hexens geben.

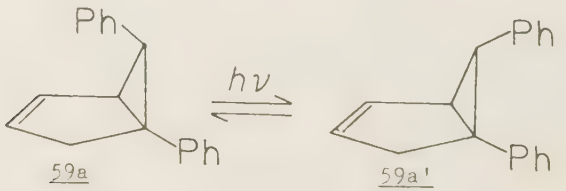
Bei der Photolyse von optisch aktiven Derivaten von 1 (X = CO_2H, CO_2Me, Y=H) beobachtete Garin et al nur Epimerisierung durch Bruch der peripheren Cyclopropanbindung und keine Razemisierung, damit können für diese Reaktion die Reaktionswege B und C ausgeschlossen werden[57].



1 1'

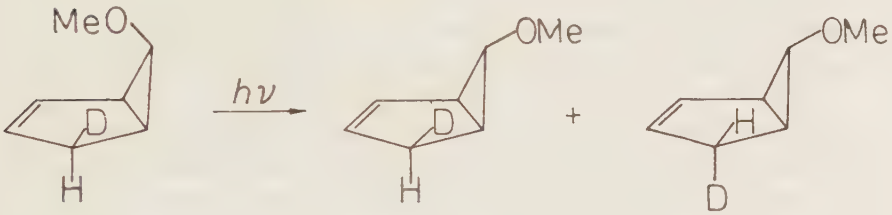
Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zur Thermolyse von 1 (X=CO_2Me, Y=H)[19], die zur teilweisen Razemisierung (hervorgerufen durch Weg B bzw. C) führt.

Bei der Photolyse von optisch aktivem 59a bei der direkten und sensibilisierten Belichtung fanden Zimmermann und Epling ebenfalls Epimerisierung durch Bruch der peripheren Cyclopropanbindung (zu 97%)[58]



59a 59a'

Kaplan et al beobachteten bei der Photolyse von 1-4-d (X=OMe, Y=H) 76% peripheren und 24% zentralen Bindungsbruch:[59]



endo-1-4-d endo-1'-4d exo-1'-4-d

Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte auch Zeppenfeld bei der Photolyse von optisch aktivem 1 (X=OMe, Y=H)[21].

In der vorliegenden Arbeit soll das photochemische Verhalten der bei den Thermolysen beschriebenen Verbindungen 17a,a'; 1e,e'; (+)-1e untersucht und die Ergebnisse mit denen der Thermolyse verglichen werden.

2.1.10.2 Photolyse der Nitrile 17a, a'.

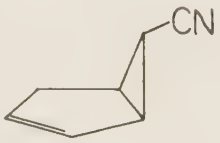
Beide Nitrile zeigen in ihrem UV-Spektrum schwache Absorptionen im Bereich von 240-320 nm (ε_{Max}=15) für 17a und von 240-310 nm (ε_{Max}=10,2) für 17a', hervorgerufen durch n→π*-Übergänge. Für die direkte Photolyse dieser Verbindungen wurden deshalb Bedingungen gewählt, die eine direkte Anregung des Moleküls in diesem Bereich gestattete.

In einem orientierenden Vorversuch mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe (λ_{Max}=254 nm) in einer Quarzapparatur wurde festgestellt, daß die Belichtung von 17a zu den beiden Bicyclo{3.1.0}hexennitrilen 1e und 1e' führt, die Photolyse verlief allerdings in diesem Falle sehr langsam (nach 25 h waren 19% und nach 80 h 32% des Nitrils 17a zu 1e und 1e' umgesetzt). Eine Belichtung der Nitrile 17a und 17a' in einem Hexan-Benzolgemisch (4 : 1 v/v) unter sonst gleichen Bedingungen zeigte, daß Benzol bei diesen Nitrilen als Sensibilisator wirkt (in diesem Falle waren nach 1 h 43,4% des Nitrils 17a bzw. 24,8% des Nitrils 17a' zu 1e und 1e' umgesetzt). Das Verhältnis der Nitrile 1e und 1e' war in allen untersuchten Fällen von Anfang an konstant (s. Tabelle XVIII).

Tabelle XVIII: Photolyse von 17a und 17a' unter verschiedenen Bedingungen.

17a

17a'



1e'

1e

n-Hexan (direkt)		
1) Hg-ND-Lampe	59,6±5,2	40,4±5,2
2) Hg-HD-Lampe	57,6±1,1	42,4±1,1
n-Hexan-Benzol (sens.)		
Hg-ND-Lampe	57,9±1,2	42,1±1,2
n-Hexan-Benzol (sens.)		
Hg-ND-Lampe	62,6±1,9	37,4±1,9

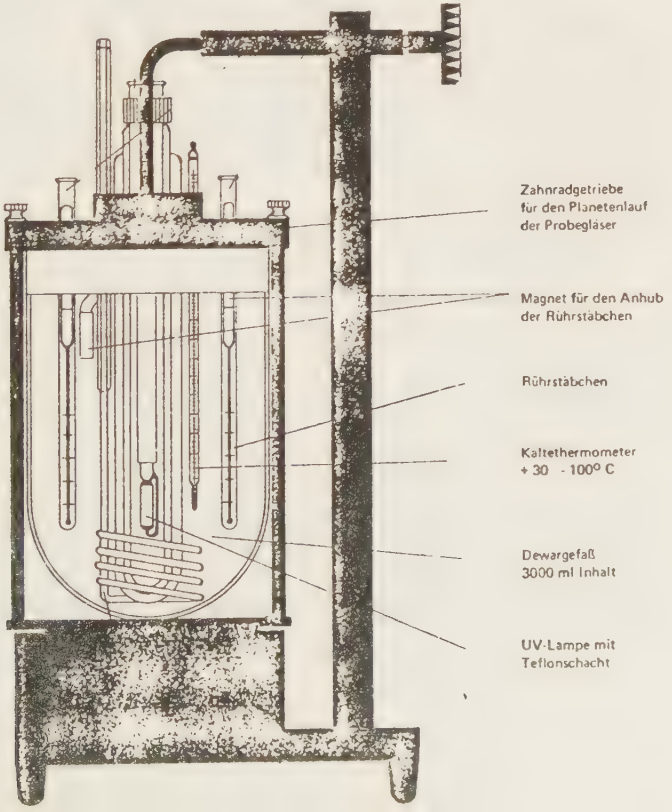
Eine nachträgliche Epimerisierung von 1e' ⟹ 1e wurde durch Kontrollversuche ausgeschlossen. So führte die Belichtung von 1e nach 1 h zu einer Epimerisierung von 12,9%, die von 1e' zu 9,3% (Hexan-Benzol, Hg-ND-Lampe).

Die Bestimmung der relativen Quantenausbeute bei der Belichtung von 17a und 17a' wurde in einer Karussel-Besrahlungsapparatur der Hans Mangels Labor-Destillations-Technik durchgeführt (s. Abbildung 15). Gleiche Gewichtsmengen der Nitrile, gelöst in n-Hexan-Benzol (4 : 1 v/v) wurden mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe in einer Quarzapparatur gleichzeitig bestrahlt. Das Verhältnis der entstehenden Nitrile 1e' und 1e war auch in diesem Falle von Anfang an konstant:

17a ⟶ 1e' + 1e: 1e' : 1e = 59,3±2,4 : 40,7±2,4

17a' ⟶ 1e' + 1e: 1e' : 1e = 58,9±2,1 : 41,1±2,1

Abbildung 16



Erst nach sehr langen Thermolysezeiten (> 84h) ändert sich dieses Verhältnis, um nach 3451 h zum Gleichgewichtsverhältnis

1e' : 1e	= 54,0 : 46,0	bei der Belichtung von	17a'
"	56,0 : 44,0	"	17a
"	55,9 : 44,1	"	1e'
"	55,7 : 44,3	"	1e

zu gelangen. Meßwerte für verschiedene Zeiten sind in der folgenden Tabelle (XIX) wiedergegeben.

Wie die Tabelle zeigt, verläuft die Umlagerung von 17a und 17a' im Rahmen der Fehlergenauigkeit gleich schnell. Aus dieser Tabelle wurden folgende relative Quantenausbeuten bestimmt:

Reaktion	relative Quantenausbeuten $\Phi_{rel.}$
17a $\xrightarrow{h\nu}$ 1e + 1e'	1,00
17a' → 1e + 1e'	0,94
1e → 1e'	0,59
1e' → 1e	0,48

Nach Tabelle XIX wurde bei der Photolyse von 17a nach einer Zeit von 180 min ein Verhältnis 1e' : 1e von 9,3 : 5,7 erreicht. Nach dieser Zeit waren von 1e 4,4% und von 1e' 6,7% epimerisiert. Aus diesen Werten wird ersichtlich, daß das ursprüngliche Verhältnis bei der Photolyse von 17a nicht wesentlich durch nachträgliche Epimerisierung von 1e und 1e' verändert wird.

Die mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe unter den gleichen Bedingungen wie oben beschrieben durchgeführte Belichtung des Nitrils 17a ergab wegen der höheren Strahlungsdichte eine schnellere Umlagerung in 1e und 1e'; der Einfluß von verschiedenen Quenchern unter den angegebenen Bedingungen

Tabelle XIX Photolyse der Nitrile 17a, 17a', 1e, 1e' (22,8 mg in 5 ml n-Hexan-Benzol 4:1 v/v, Hg-ND-Lampe, Quarzapparatur)

Zeit {min}	Photolyse von 17a		17a'		1e		1e'	
	1e'	: 1e	1e'	: 1e	1e'	: 1e	1e'	: 1e
0	0	0	0	0	100	0	0	100
60	3,1	2,2	2,5	1,5	99,4	0,6	0,9	99,1
180	9,3	5,7	9,3	6,0	95,6	4,4	6,7	93,3
360	19,0	12,6	19,6	12,1	90,6	9,4	14,1	85,9
720	32,5	21,9	33,3	21,6	81,9	18,1	23,7	76,3
1440	45,8	32,0	44,9	31,8	76,1	23,9	33,3	66,7
1800	50,1	33,8	48,3	33,4	74,7	25,3	36,8	63,2
20700	54,0	46,0	56,0	44,0	55,9	44,1	55,7	44,3

auf die Geschwindigkeit der Reaktion ist in der folgenden Tabelle (XX) wiedergegeben.

Tabelle XX Photolyse von 17a mit verschiedenen Quenchern. (25 mg Nitril in 5 ml n-Hexan, Hg-HD-Lampe, Quarzapparatur)

Zeit (h)	nur Hexan		+ Piperylen (17a + P. = 1 : 1 g/g)		+ O_2 (leichter Überdruck)	
	1e'	1e	1e'	1e	1e'	1e
0	4,4	2,6	0,4	0,8	0,4	0,8
0,5	8,2	5,0	---	---	6,2	4,4
1	10,2	7,2	1,6	1,1	10,5	6,9
1,5	12,6	8,8	4,4	1,7	11,1	8,3
2	14,9	9,9	3,1	2,1	12,2	9,3
3	17,1	11,6	4,5	3,1	13,6	10,6
4	19,3	13,5	6,2	4,5	----	----
5	21,1	15,1	8,3	6,5	19,5	16,1
7	23,4	16,7	11,8	8,9	23,0	19,1
ϕ 1e' : 1e	57,5±1,1	42,5±1,1	58,8±2,1	41,2±2,1	56,8±1,9	43,2±1,9

Die Tabelle zeigt einen deutlichen Einfluß des Quenchers Piperylen auf die Umlagerung, die sich um den Faktor 3,6 verlangsamt. Ein Einfluß von Sauerstoff auf die Bildung der Produkte 1e' und 1e ist im Rahmen der Fehlergenauigkeit nicht festzustellen. Allerdings ist hier die Abnahme von 17a gegenüber der Belichtung von 17a ohne Quencher durch die Bildung von (wegen der geringen Menge) nicht identifizierten Nebenprodukten, die im Gaschromatogramm kürzere Retentionszeiten als das Ausgangsmaterial besitzen, deutlich erhöht. Ein Einfluß auf die Produktverteilung von 1e' und 1e war in keinem der Fälle zu beobachten.

Zur Beantwortung der Frage, ob die durch Piperylen gequenchte Umlagerung dem Stern-Volmer-Mechanismus gehorcht, wurde die Umlagerung des Nitrils 17a in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge Piperylen untersucht (Tabelle XXI).

Tabelle XXI Photolyse von 17a in Gegenwart von verschiedenen Piperylenkonzentrationen (7,5mg 17a in 8 ml n-Hexan, Hg-ND-Lampe, Quarzapparatur).

Zeit (h)	ohne		+3,2 mg		+6,1 mg		+13,1 mg Piperylen	
	1e'	1e	1e'	1e	1e'	1e	1e'	1e
0	1,8	0,7	---	---	---	---	---	---
1	5,9	4,2	2,3	0,9	2,1	1,0	2,2	0,8
2	9,8	6,4	2,7	1,5	2,6	1,4	2,2	1,0
4	14,1	9,5	3,4	2,1	3,2	2,1	2,3	0,8
10	21,4	15,1	5,8	4,1	5,7	4,3	3,5	2,4
33	33,7	25,8	13,1	10,5	15,5	14,0	10,7	11,3

Wie die Tabelle zeigt, ist die Abhängigkeit der Umlagerung von 17a von der Piperylenmenge im untersuchten Konzentrationsbereich gering und nicht eindeutig (möglicherweise ist die Anfangskonzentration an Piperylen zu hoch angesetzt); das Verhältnis der Produkte 1e' : 1e ist auch hier konstant, das Ansteigen der Konzentration von 1e ist auf die Mitintegration der Nebenprodukte zurückzuführen.

2.1.10.3 Photolyse der Nitrile 1e, 1e'.

Die Photolyse der Nitrile 1e und 1e' verläuft, wie schon im vorigen Kapitel festgestellt, unter Bildung eines Gleichgewichtsverhältnisses von 1e : 1e' = 55,8 : 44,2. Auch bei dieser Reaktion handelt es sich um eine durch Benzol sensibilisierte Photolyse.*

Um den Einfluß von anderen Sensibilisatoren mit der unsensibilisierten Belichtung vergleichen zu können, wurde in der schon beschriebenen Karussel-Apparatur das endo-Nitril 1e unter verschiedenen Bedingungen mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet (Tabelle XXII).

Die Tabelle zeigt für Benzophenon nur eine schwache Sensibilisatorwirkung, die bei Belichtung durch ein 350 nm - Filter völlig wegfällt. Überraschend stark ist der Einfluß von Aceton als Sensibilisator. Schon nach einer zweistündigen Belichtungszeit wird hier ein Epimerenverhältnis von 1e' : 1e = 38,4 : 61,6 erreicht, welches sich bei weiterer Belichtung nicht mehr stark ändert.

Von den drei benutzten Sensibilisatoren besitzt Benzol die höchste Triplettenergie (E_T = 84,3 kcal/Mol); die von Aceton (79-82 kcal/Mol) und Benzophenon (68,6 kcal/Mol) sind entweder vergleichbar oder um ca. 13 kcal/Mol geringer. Da Benzol und Benzophenon von der Quecksilber-Hochdrucklampe durch ihre größeren ε-Werte bei 254,3 bzw. 366 nm viel stärker angeregt werden, wäre ein gleich großer Einfluß von Benzophenon und Aceton bzw. ein geringerer Einfluß von Aceton als Benzol zu erwarten.

---

* Die Nitrile 1e und 1e' absorbieren im Bereich von 240-300 nm (1e) bzw. 240-320 nm (1e') mit ε_{Max} von 8 bzw. 5.

Tabelle XXII Belichtung von Nitril 1e unter verschiedenen Bedingungen (50 mg 1e in 10 ml n-Hexan, Hg-HD-Lampe, Quarz, Karussel-Apparatur)

Zeit (h)	-----		Zusatz Benzophenon (50mg)		Benzophenon (50mg) 350 nm-Filter		Aceton (50mg)		Benzol (Hexan-Benzol 4:1)	
	1e'	1e	1e'	1e	1e'	1e	1e'	1e	1e'	1e
0	0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
1	0,9	99,1			0,7	99,3			0,9	99,1
2							38,4	61,6		
3	1,6	98,4							6,7	93,3
4			3,2	96,8			40,6	59,4		
8	2,4	97,6	7,4	92,6	1,2	98,8	40,5	59,5		
9					1,4	98,6			19,7	80,3
19					1,7	98,3				
23							40,5	59,5		
24									33,3	66,7
43	4,7	95,4								
61							*	*		

Nach dieser Belichtungszeit war kein 1e' und 1e mehr nachweisbar, andere Nebenprodukte waren jedoch nicht festzustellen.

2.1.10.4 Photolyse des optisch aktiven Nitrils (+)-1e.

Zur Entscheidung der Frage, ob bei der photochemisch induzierten Epimerisierung von (+)-1e Weg A, B oder C (s. Schema 6 S.13) durchlaufen wird, wurde das optisch aktive Nitril in einer Hexan-Benzollösung in der schon beschriebenen Karussel-Apparatur belichtet. Nach einer Photolysezeit von 44 h hatte sich ein Verhältnis von 1e' : 1e = 33,6 : 66,4 eingestellt. Nach gaschromatografischer Trennung der epimeren Nitrile und Drehwertbestimmung ergab sich durch Vergleich mit dem Ausgangsmaterial 1e bzw. mit dem aus der basischen Epimerisierung erhaltenen Nitril 1e' (s. Tabelle XXIII) keine Razemisierung; die Epimerisierung 1e' ⟷ 1e erfolgt unter photolytischen Bedingungen ausschließlich durch Bruch der peripheren Cyclopropanbindung.

Tabelle XXIII Photolyse von (+)-1e (α_D^{27}+453,2°; α_{578}^{27}+475,8°; α_{546}^{27}+550,8°); (Hexan-Benzol, 44 h, Hg-ND-Brenner, Quarz, Karussel-Apparatur; 1e' : 1e = 33,6 : 66,4).

Drehwerte der isolierten Produkte 1e' und 1e (in Substanz)

1e'	rel. opt. Reinh.*	1e	rel. opt. Reinh.
α_D^{27}+227,3°	100%	α_D^{27}+460,1°	100%
α_{578}^{27}+238,2°	"	α_{578}^{27}+482,6°	"
α_{546}^{27}+276,0°	"	α_{546}^{27}+558,6°	"
GC-Reinheit:	99,8		99,9%

* bezogen aus 1e' aus der basischen Äquilibrierung (α_D^{27}+216,4°; α_{578}^{27}+226,9°; α_{546}^{27}+263,4°).

2.1.11 Diskussion der Ergebnisse aus Abschnitt 2.1.6 bis 2.1.10.

Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Bicyclo{2.1.1}hex-2-enderivaten, die bis auf eine Ausnahme des endo-5-Methylderivates mit hoher Stereoselektivität verlaufen (vgl. Tabelle IV, V), zeigt die Thermolyse von endo-und exo-Bicyclo{2.1.1}-hex-2-en-5-carbonitril 17a und 17a' eine deutlich verminderte Stereoselektivität. Im Falle von 17a entsteht das Woodward-Hoffmann-erlaubte Produkt nur noch im Verhältnis von 63,7 : 36,3 und im Falle von 17a' von 88,9 : 10,1.

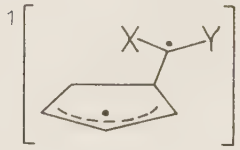
Ein gleichzeitiges Vorliegen von diradikalischem und konzertiertem Prozeß für diese Umlagerung ist aus energetischen und aus der Druckunabhängigkeit des Produktverhältnisses unwahrscheinlich. Die plausibelste Erklärung für die unterschiedliche Stereoselektivität der Umlagerung von 17a und 17a' liegt in der Möglichkeit eines nicht äquilibrierenden Diradikals, dessen Ringschluß zum Bicyclo{3.1.0}hexensystem schneller erfolgt als die Äquilibrierung. Für den Fall vollständiger konformativer Äquilibrierung hätte man dasselbe Produktverhältnis von 1e und 1e' erwartet, unabhängig davon, ob man von 17a oder 17a' ausgeht.

Im Falle der Photolyse der Nitrile 17a und 17a' entsteht von Anfang an in beiden Fällen ein identisches Produktgemisch von 1e und 1e'. Beide Umlagerungen besitzen offensichtlich eine gemeinsame Zwischenstufe, die auch in diesem Falle ein Diradikal darstellen dürfte, welches allerdings eine genügend lange Lebensdauer hat, um eine konformative Äquilibrierung zu erreichen.

Die Produktverteilung 1e : 1e' der Photolyse von 17a und 17a' ist etwas unterschiedlich zu der des photostationären Zustandes von 1e und 1e', den man ausgehend von 1e oder 1e' erreicht. Diese Beobachtung läßt sich befriedigend damit erklären, daß die Produktverteilung 1e : 1e' in der Photolyse von 17a und 17a' die unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren der Ringschluß-

reaktionen reflektieren, während der photostationäre Zustand durch die unterschiedlichen photochemischen Stabilitäten von 1e und 1e' gegeben ist.

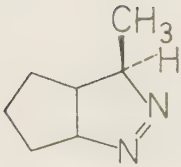
Da bei der Thermolyse und Photolyse der hier diskutierten Bicyclo{2.1.1}hexene 17a und 17a' und der Bicyclo{3.1.0}-hexene 1e und 1e' intermediär das strukturell identische Diradikal 60 auftreten sollte, dürfte der Reaktivitätsunterschied in der unterschiedlichen Multiplizität von 60 begründet sein. In den thermischen Prozessen dürfte 60 im Singulett-Zustand und in den photochemischen Prozessen im Triplett-Zustand auftreten. Die unterschiedliche Produktverteilung dürfte dann in der verschieden großen Lebensdauer der beiden Zustände begründet sein.



60

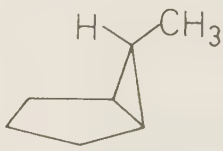
60

Eine ähnliche Beobachtung machten Condit und Bergmann bei der sensibilisierten und unsensibilisierten Photolyse und Thermolyse von 61a und 61b:[60]



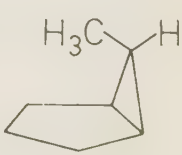
61a

hν (sens.)
hν (direkt)
Δ



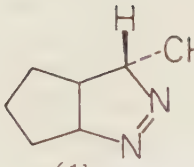
62a'

59,4%
29,8
65,8; 67,2



62a

40,6%*
61,0
22,2; 21,2



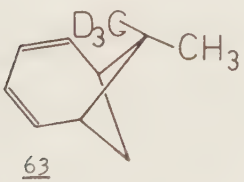
61b

	62a'	62a
hν (sens.)	68,9	31,1
hν (direkt)	62,2	21,3*
Δ	8,1; 7,5	72,8; 74,1

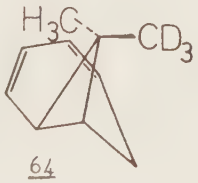
* Rest: ringgeöffnete Produkte.

Die sensibilisierte Belichtung der Pyrazoline liefert das entsprechende Triplett-Diradikal mit einem jeweils nahezu gleichen Produktverhältnis, während die direkte Belichtung über ein Singlett-Diradikal laufen soll, bei dem der Ringschluss durch die kürzere Lebensdauer selektiver verläuft. Für die Thermolyse wird ein komplexer Mechanismus angenommen.

Bei einem entsprechenden vinylogen System 63 wurde von Borden et al[61] bei der Photolyse und Thermolyse hauptsächlich (80%) Inversion der Konfiguration unter Bildung von 64 gefunden.



63



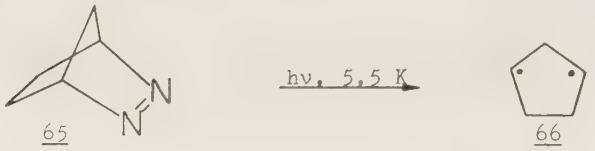
64

Die Inversion der Konfiguration im Photoprodukt 64 ist im Einklang mit der Vorhersage der Woodward-Hoffmann Regeln für eine photochemische 1-5-Kohlenstoffverschiebung. Die gleiche Produktbildung bei der Thermolyse legt allerdings nahe, daß die Umlagerung durch andere Faktoren als Orbitalsymmetrie-Kontrolle geleitet wird. Auch in diesem Falle bietet sich die Umlagerung über ein Diradikal an.

Diradikale, besonders 1,3-Diradikale, werden seit einiger Zeit als Zwischenstufe bei organischen Reaktionen und Umlagerungen diskutiert, insbesondere beim thermischen und photochemischen Abbau von cyclischen Azoverbindungen.

Indirekt lassen sich einige dieser Zwischenprodukte, solange sie langlebig genug sind, durch Abfangreaktionen mit z. B. Olefinen oder Sauerstoff als Addukte abfangen und nachweisen.[43]

Der direkte spektroskopische Nachweis eines lokalisierten 1,3-Diradikals gelang erstmalig 1975 Closs et al[62] durch ESR-Spektroskopie. Bei der Belichtung von 2,3-Diazabicyclo{2.2.1}hept-2-en 65 in Cyclohexan bei 5,5 K mit UV-Licht wurde ein ESR-Spektrum beobachtet, das dem 1,3-Cyclopentandiyl 66 zugeordnet werden konnte.



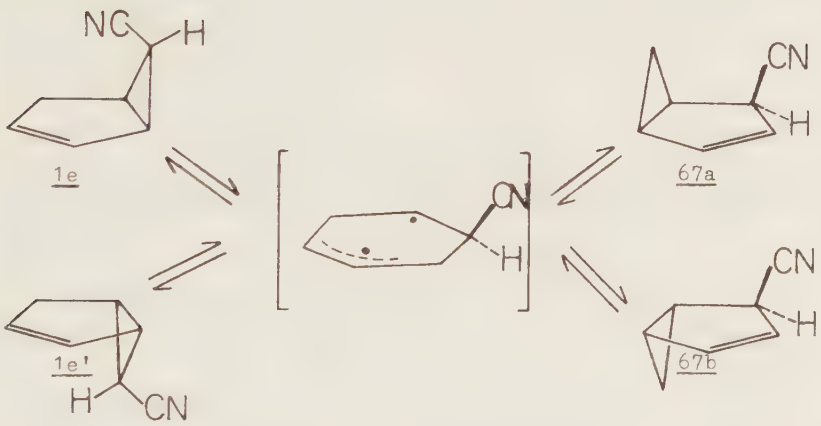
65 66

Die Thermolyse und Photolyse der Bicyclo{3.1.0}hex-2-encarbonitrile 1e und 1e' verläuft in beiden Fällen durch Bruch der peripheren Cyclopropanbindung. Erst bei drastisch erhöhten Temperaturen findet man (durch Untersuchung des deuterierten bzw. optisch aktiven Nitrils) Razemisierung und Deuteriumverschiebung. In beiden Fällen dürfte unter diesen Bedingungen die Umlagerung über das Bicyclo{2.1.1}-hexensystem bzw. über den Bruch der zentralen Cyclopropanbindung gemäß Weg B und C in Schema 6 laufen.

Da die Razemisierung sehr viel schneller verläuft als die Deuteriumumverteilung (s. Schema 25), dürfte die Aktivierungsbarriere für den Bruch der zentralen Cyclopropanbindung kleiner sein als für die Razemisierung 1e ⇌ 17a ⇌ 1e'.

Im Falle der Öffnung der zentralen Cyclopropanbindung erwartet man die Nitrile 67a und 67b als mögliche Reaktionsprodukte.

Schema 23

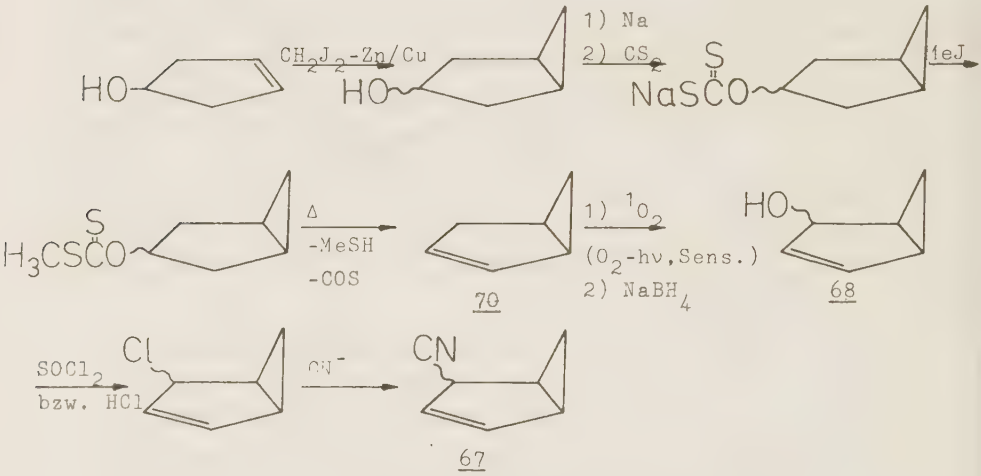


Bei der Thermolyse von 1e bzw. 1e' wurden diese beiden Produkte nicht gefunden. Entweder werden die beiden Produkte nicht gebildet oder das Gleichgewicht von 67a, 67b und 1e, 1e' liegt hier auf der Seite der Cyclopropannitrile 1e und 1e'. Eine solche Gleichgewichtslage wäre mit der von Hoffmann und Günther[19] postulierten konjugativen Wechselwirkung zwischen Cyclopropanring und Nitrilgruppe zu erklären.
Es wäre daher interessant, die beiden Nitrile 67a und 67b zu synthetisieren und ihr thermisches Verhalten zu untersuchen.

Eine Möglichkeit zur Synthese besteht in der Halogenierung des bekannten Alkohols 68 und der anschliessenden Umsetzung des Halogenids mit CN^-. Die in der Literatur beschriebene Darstellungsweise des Alkohols 68 durch Photolyse von Benzol in verdünnter Phosphorsäure führte unter unseren Versuchsbedingungen (Hg-Hochdruck und -Niederdruckbrenner (254 nm), Quarzapparatur) nur zu polymerem Material.[63]

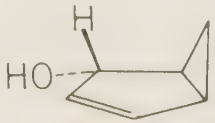
Eine weitere Möglichkeit, um zum Alkohol 68 zu gelangen, sollte in der Reaktion des Olefins 70 dessen Herstellung am besten gemäß Schema 24 geschieht[64], mit Singlett-Sauerstoff und anschliessender Reduktion des gebildeten Hydroperoxids bestehen.[80]

Schema 24



70 68 67

Die Belichtung des Olefins 70 in Methanol oder in Tetrachlormethan mit Bengalrosa bzw. Tetraphenylporphyrin als Sensibilisator unter Durchleiten eines Sauerstoffstromes führte nach anschliessender Reduktion des Hydroperoxids (Nachweis mit J^-) tatsächlich in präparativ befriedigenden Mengen (~50% bei 8 h Belichtungsdauer, Hg-Hochdruckbrenner) zu einem Alkohol, dessen ^{1}H-NMR-Spektrum mit dem in der Literatur beschriebenen Spektrum des 4-exo-Hydroxybicyclo{3.1.0}hex-2-ens 68a[63] übereinstimmt.



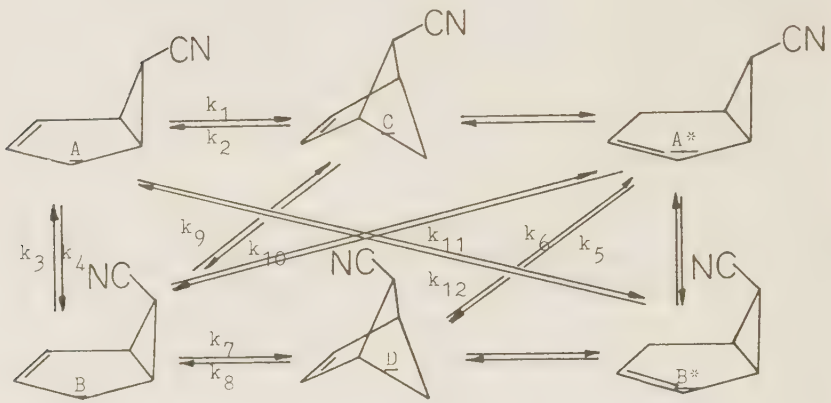
68a

Die anschliessende Umsetzung dieses Alkohols mit gasförmigem Chlorwasserstoff nach der in der Literatur beschriebenen Weise[65] lieferte jedoch nicht das entsprechende Chlorid (wobei die Vermutung naheliegt, daß das Chlorid so hydrolyseempfindlich ist, daß es sich bei der Aufarbeitung wieder in den Alkohol (der ^{1}H-NMR-spektroskopisch nachweisbar war) umwandelt). Eine direkte Umsetzung des Chlorierungsgemisches mit Natriumcyanid in Aceton lieferte ebenfalls nicht das gewünschte Nitril 67, auch hier war wiederum nur der Ausgangsalkohol nachweisbar.

Die direkte Bromierung des Olefins 70 mit N-Bromsuccinimid in Tetrachlormethan führte zu einem thermisch äußerst labilen Produkt, welches bei der Aufarbeitung unter Schwarzfärbung verharzte. Die Konstitution dieses Produktes ließ sich nicht eindeutig zuordnen, es handelte sich aber um ein Produktgemisch, auf dessen Reinigung und Identifizierung verzichtet wurde.

Aus Zeitgründen wurde auf weitere Versuche zur Herstellung der Nitrile 67 verzichtet.

Schema 25 Thermische Umlagerung der Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonitrile 1e und 1e' bei 557,05 K. (Zusammenfassung aller Ergebnisse)



k_1 = 1,19 x 10^{-5},

k_2 = 170,0,

k_3 = 6,37 x 10^{-3},

k_4 = 8,19 x 10^{-3},

k_6 = 25,32,

k_8 = 33,60,

k_{10} = 44,20 und

$K_{Eq.}$ = 0,766.

Mit den aus den bekannten Arrheniusgleichungen berechneten k-Werten und dem abgeschätzten k_1-Wert aus dem Experiment mit 1e'-3-d wurde das Reaktionsschema 25 simuliert.* Wenn man eine Razemisierung nur über den Weg der Bicyclo{2.1.1}hexene 17a und 17a' annimmt, dann sollte die optische Reinheit der Produkte (+)-1e und (+)-1e' jeweils 93,7 bzw. 94,0% betragen.

Gefunden wird aber eine optische Reinheit von 66,15±2,65%. Wir haben daher angenommen, daß die erhöhte Razemisierung durch den zentralen Bindungsbruch mit den Geschwindigkeitskonstanten k_{11} und k_{12} stattfindet.

Eine optimale Anpassung an die experimentell gefundene optische Reinheit erhielt man für $k_{11} = 2,8 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ und $k_{12} = 3,6 \times 10^{-5}\ s^{-1}$ (ber. opt. Reinh.: (+)-1e = 65,6 und (+)-1e' = 66,3%).

Bei dieser Anpassung blieben die anderen Geschwindigkeitskonstanten unverändert.

* Die Simulation wurde nach der Euler-Methode durchgeführt. Siehe dazu K. J. Johnson "Numerical Methods in Chemistry", Marcel Dekker, New York und Basel, 1980.

2.2 Bicyclo{4.1.0}hept-2-en —— Bicyclo{2.2.1}hept-2-en

2.2.1 Die bisher bekannten thermischen Eigenschaften dieser Systeme

Beim nächsthöheren Bicyclo{n.1.0}homologen, dem Bicyclo-{4.1.0}hept-2-en (2, X=Y=H) ist das Produkt der Vinylcyclopropanumlagerung das Bicyclo{2.2.1}hept-2-en 69.

2 69

Im Gegensatz zur entsprechenden Bicyclo{3.1.0}hex-2-en ⇌ Bicyclo{2.1.1}hex-2-en-Umlagerung 1 → 17, bei der 17 das thermodynamisch instabilere Produkt ist, ist in diesem Falle das Umlagerungsprodukt 69 stabiler als das Ausgangsmaterial und sollte sich somit leichter nachweisen lassen. Damit sollte sich auch die Energiedifferenz der Epimerisierung 2 ⇌ 2' und der Ringerweiterung 2 → 69 leichter als im vorherigen Fall bestimmen lassen.

Die Spannungsenergie für das Bicyclo{2.2.1}hept-2-en (Norbornen) beträgt 23,20 kcal/Mol[26], für das Bicyclo{4.1.0}-heptan (Norcaran) beträgt sie 30,3 kcal/Mol [66] und dürfte sich durch Einführung der Doppelbindung noch um den gleichen Betrag verändern wie beim Übergang vom Cyclohexen zum Cyclohexa-1,3-dien, nämlich um ca. -0,5kcal/Mol.[66]

Spannungsenergie (kcal/Mol)

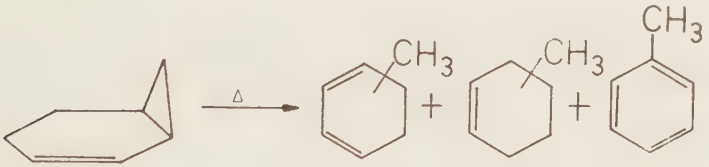
30,3

29,8

Spannungsenergie (kcal/Mol)

23,2

Im Gegensatz zu den Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-Derivaten 1 ist das Versuchsmaterial bei den Bicyclo{4.1.0}hept-2-en-Derivaten 2 nicht sehr groß. Das Stammsystem 2 (X=Y=H) lagert sich bei Temperaturen von 300-500°C in ein Gemisch von 1-, 2- und 5-Methylcyclohexa-1,3-dien, Toluol und Methylcyclohexenen um[68].

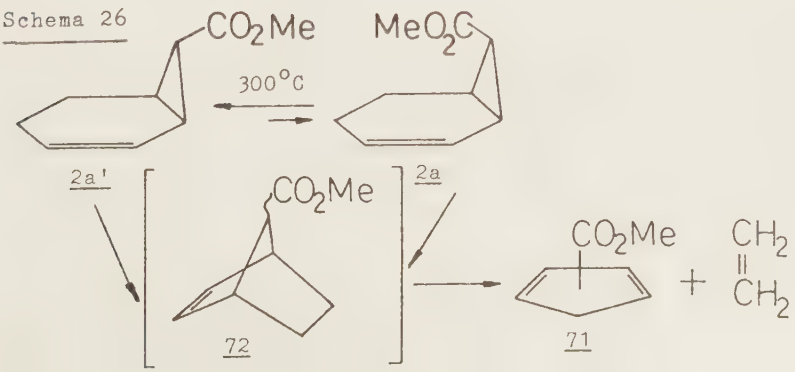


4% bei 300°C
43% " 500°C 25% (500°C)

Bei den bisher untersuchten Verbindungen ließ sich das Produkt der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung, das Bicyclo{2.2.1}hept-2-en 69a (X=Y=H) nicht nachweisen.

Bei der Thermolyse von 2a (X bzw. Y=CO_2Me,H) erhielten Berson und Hand[69] neben den Epimerisierungsprodukten erhebliche Mengen an Ethylen und Cyclopentadiencarbonsäuremethylester 71.

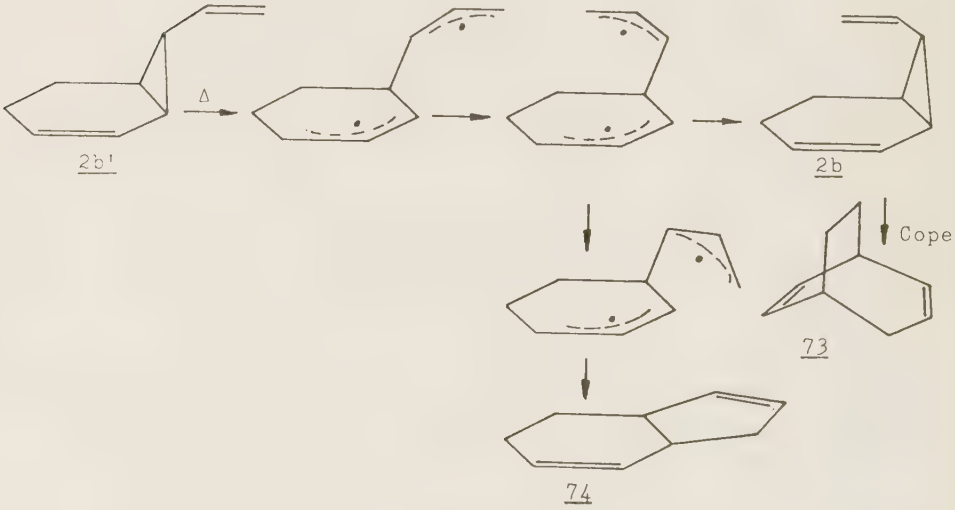
Schema 26



Die Bildung von Ethylen und Cyclopentadien 71 könnte durch das intermediäre Auftreten eines unter den Versuchsbedingungen instabilen Norbornens 72, das sich in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion spaltet, erklärt werden; es stehen aber noch andere Reaktionswege zur Diskussion.

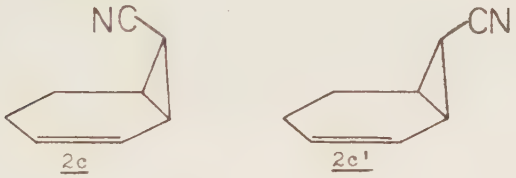
Das 7-exo-Vinylbicyclo{4.1.0}hept-2-en 2b' ergibt bei der Thermolyse ein Produktgemisch, das durch die Bildung eines Diradikals durch Spaltung der C-1-C-7-Bindung erklärt werden kann[70].

Schema 27



Das 7-endo-Vinylbicyclo{4.1.0}hept-2-en 2b, das aus der exo-Verbindung 2b' durch Epimerisierung entsteht, lagert sich in einer Cope-Reaktion zum Bicyclo{3.2.2}nona-2,5-dien 73 um. Weitere Beispiele für diese auch präparativ genutzte Reaktion findet man bei Ipenga et al[71] und Danheiser et al[72].

Wir haben uns entschlossen, in der vorliegenden Arbeit die thermische und photochemische Umlagerung der Nitrile 2c und 2c' zu untersuchen.



2c 2c'

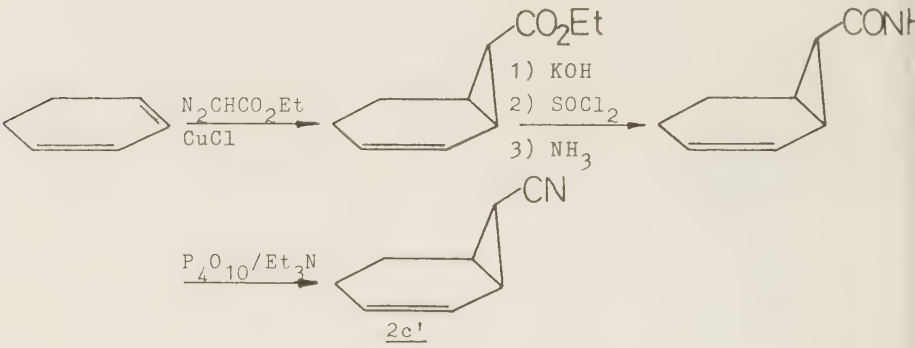
Durch die geringe sterische Größe der Nitrilgruppe sollte ein Substitutienteneffekt auf die Umlagerung ausgeschlossen werden, zum anderen sollte die diradikalische Ringöffnung zwischen C-1 und C-7 durch die Nitrilgruppe gegenüber der Estergruppe erleichtert werden, so daß die Norbornenderivate unter den Thermolysebedingungen stabil und damit nachweisbar sein sollten. Weiterhin sollte untersucht werden, wie sich die cisoide Konformation der Vinylgruppe in 2c und 2c' auf das Verhältnis von Isomerisierung zu Umlagerung auswirkt.

2.2.2 Synthese der diastereomeren Bicyclo{4.1.0}hept-2-en-7-carbonitrile 2c und 2c' und der Bicyclo{2.2.1}hept-2-en-7-carbonitrile 69a und 69a'.

2.2.2.1 Synthese von 2c und 2c'.

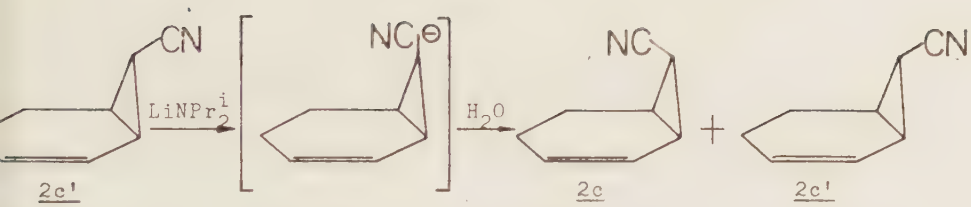
Das Bicyclo{4.1.0}hept-2-en-7-exo-carbonitril 2c' war schon früher gemäß Schema 28 hergestellt worden und wurde für diese Arbeit zur Verfügung gestellt.[73]

Schema 28



Die Synthese folgt der Herstellung des entsprechenden Fünfringnitrils 1e' (vgl. Schema 13), nur wurde hier vom Cyclohexa-1,3- dien statt vom Cyclopenta-1,3-dien ausgegangen.

Das entsprechende 7-endo-Nitril 2c kann aus der 7-exo-Verbindung 2c' durch basische Epimerisierung mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei -80°C über das entsprechende Anion gewonnen werden, wobei ein Epimerengemisch von 2c : 2c' im Verhältnis von 37,5 : 62,5 erhalten wird.



Im 250 MHz ^{1}-H-NMR-Spektrum der beiden Nitrile (Abb. 17,18) erscheint 7-H der exo-Verbindung 2c' als Triplett bei δ = 1,5 mit der für trans-Cyclopropanwasserstoffe charakteristischen Kopplungskonstanten von $J_{1,7} = J_{6,7}$ = 4,5Hz. In der 7-endo-Verbindung 2c erscheint 7-H als Triplett mit $J_{1,7} = J_{6,7}$ = 8 Hz.

Wie schon bei der entsprechenden Fünfringverbindung erscheinen die olefinischen Protonen beim endo-Nitril 2c als Multiplett bei δ = 5,95 und die Olefinprotonen der exo-Verbindung 2c' als Multiplett bei δ =5,58 und 5,95. Alle anderen Protonen erscheinen als Multipletts, die zum Teil überlagert sind.

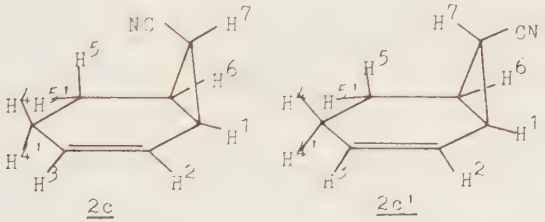
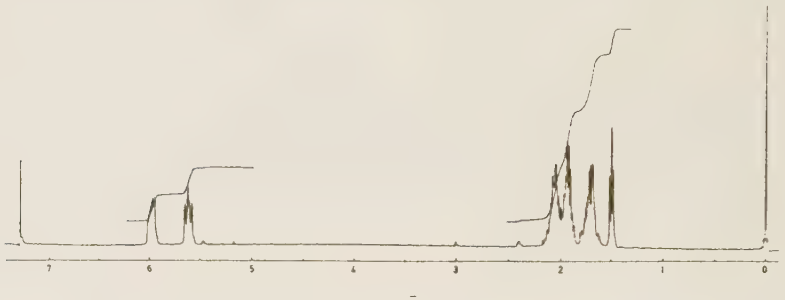


Abbildung 17 ^{1}H-NMR-Spektrum von 2c (250 MHz, $CDCl_3$)

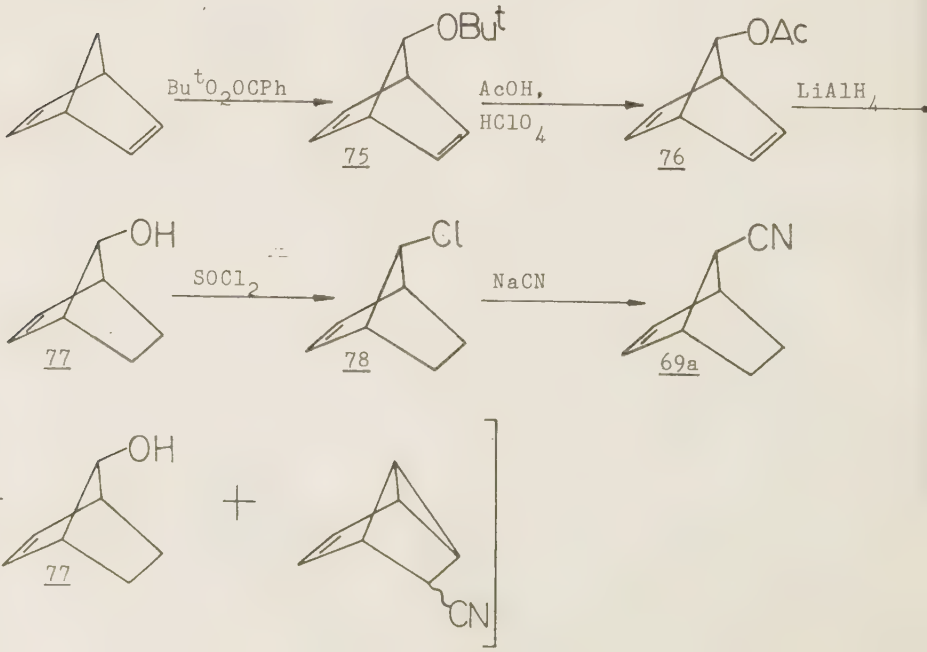
Abbildung 18 ^{1}H-NMR-Spektrum von 2c' (250 MHz, $CDCl_3$)



2.2.2.2 Synthese von 69a und 69a'.

Die Synthese der 7-exo-Verbindung 69a' war gemäß folgendem Schema möglich:[74]

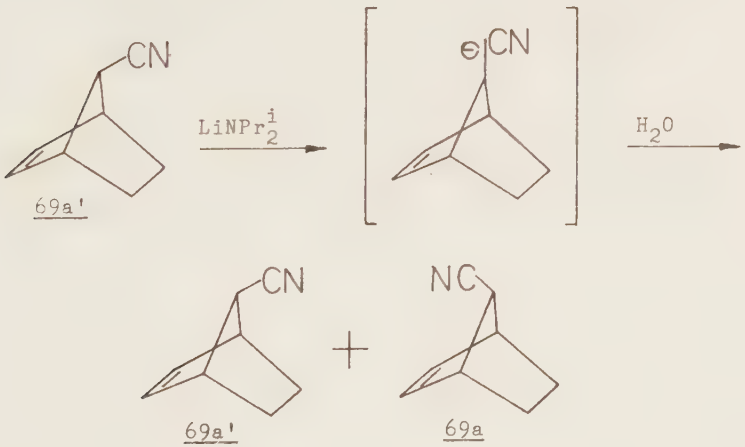
Schema 29



Norbornadien wurde mit t-Butylperbenzoat-Kupfer-I-chlorid zum 7-t-Butylether 75 umgesetzt und dieser mit Essigsäure - Perchlorsäure zum 7-Acetat 76 umgewandelt. Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ergibt unter gleichzeitiger Hydrierung der Doppelbindung den 7-exo-Alkohol 77, der durch Thionylchlorid in das Chlorid 78 und dieses mit Natriumcyanid in das gewünschte Nitril 69a' umgesetzt wird.

Das epimere endo-Nitril 69a läßt sich ebenfalls durch basische Epimerisierung des exo-Nitrils 69a' unter den gleichen Bedingungen wie beim Bicyclo[4.1.0]nitril 2c' gewinnen.

Schema 30



69a' 69a

Bei -80°C	57,1%	42,9%
" 0°C	76,1%	23,9%

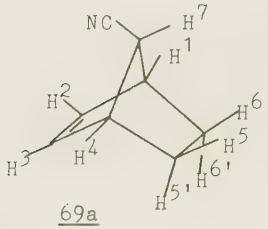
Die Zuordnung der beiden epimeren Nitrile 69a und 69a' erfolgte an Hand ihrer 250 MHz ^{1}H-NMR-Spektren (Abb. 19, 20), wobei das exo-Epimere 69a' in der Literatur beschrieben ist.[74c]

Beide Nitrile zeigen für die Vinylwasserstoffe ein Triplett bei δ = 6,05 (69a') bzw. 6,14 (69a), ein Multiplett bei δ = 3,24 (69a') bzw. 3,10 (69a) für die Brückenkopfwasserstoffe und ein Triplett für 7-H bei δ = 2,35 (69a') bzw. 2,39 (69a). Die vier Methylenwasserstoffe erscheinen in beiden Spektren jeweils als Multiplett bei

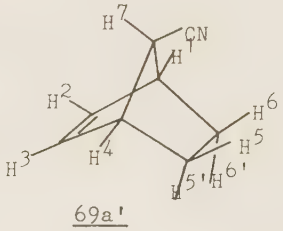
69a' : δ = 1,15; 2,05;

69a : δ = 1,12; 1,75.

Beide Spektren ähneln sich in ihrem Erscheinungsbild und unterscheiden sich nur in der Lage der Signale.



69a



69a'

Abbildung 19 ^{1}H-NMR-Spektrum von 69a (250MHz, $CDCl_3$)

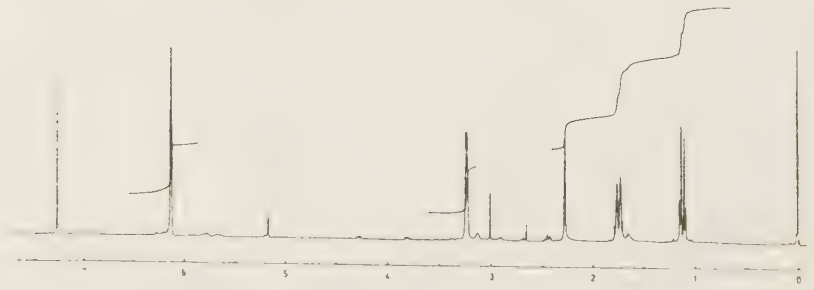
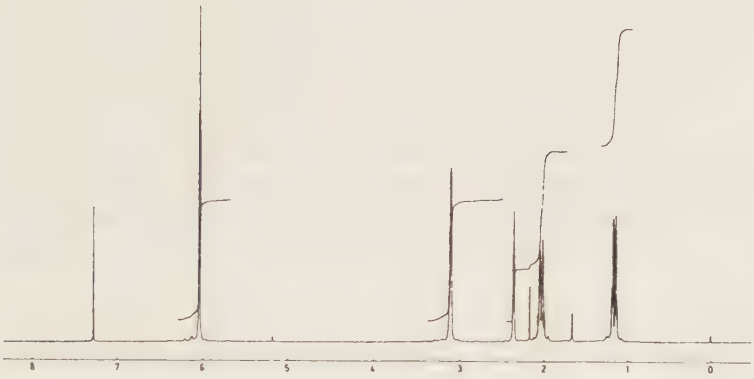


Abbildung 20 ^{1}H-NMR-Spektrum von 69a' (250 MHz, $CDCl_3$)



2.2.3 Thermolyse der Bicyclo{4.1.0}hept-2-en-7-carbonitrile 2c, 2c' im statischen System.

2.2.3.1 Identifizierung der Reaktionsprodukte

Zur Untersuchung des Reaktionsverlaufes der Thermolyse wurde das 7-exo-Epimere 2c' in der schon beschriebenen Apparatur (s. S. 56) bei 246°C thermolysiert und das Reaktionsprodukt anschliessend gaschromatografisch getrennt. Es entstanden vier Hauptprodukte, die sich durch Vergleich ihrer ^{1}H-NMR-Spektren mit authentischem Material als Bicyclo{4.1.0}-hept-2-en-7-endo- und exo-carbonitril 2c und 2c' und Bicyclo-{2.2.1}hept-2-en-7-endo- und exo-carbonitril 69a und 69a' erwiesen.

Da sich auf diese Weise sämtliche für die Untersuchung der Reaktion benötigten Substanzen in einem Reaktionsschritt herstellen ließen, wurde die Thermolyse für die präparative Herstellung der Nitrile 2c, 69a und 69a', ausgehend von 2c' genutzt. Die Ergebnisse für verschiedene Zeiten sind in der folgenden Tabelle (XXIV) wiedergegeben.

Tabelle XXIV Thermolyse von Nitril 2c' bei 246°C im statischen System.*

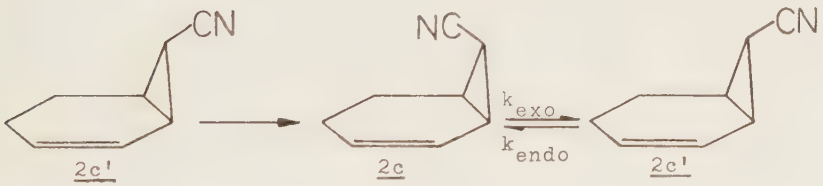
t {h}	69a'	69a	2c'	2c {%}
2,2	14,3	---	72,4	13,4
4,0	25,5	1,5	70,5	2,5
19	76,5	4,0	17,6	1,9

* Durch Vergleich mit der Kinetik des Nitrils 2c' zeigt sich, daß die Werte für das Nitril 2c zu niedrig sind. Dieses dürfte wohl auf das Auskondensieren dieses am höchsten siedenden Produktes an anderen kalten Geräteteilen zurückzuführen sein.

2.2.3.2 Kinetik der Thermolyse von Nitril 2c, 2c'

Die Gasphasenthermolyse von 2c und 2c' wurde unter den bei den Nitrilen 17a, a' beschriebenen Bedingungen durchgeführt. (s. S. 46). Die Thermolyse wurde im Temperaturbereich von 483,15 - 581,65 K (2c') bzw. 492,85 - 562,35 K (2c) verfolgt. Die Auswertung für die Epimerisierung erfolgte nach dem bei den Nitrilen 1e und 1e' beschriebenen Verfahren (s. S. 53 Stoßpartner war n-Octan, Benzonitril wurde als Standard zugegeben. Für die Epimerisierung der exo-Verbindung 2c· und der endo-Verbindung 2c wurden folgende Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter gefunden (Tabelle XXV, XXVI, XXVII).

Tabelle XXV Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung von 2c'.

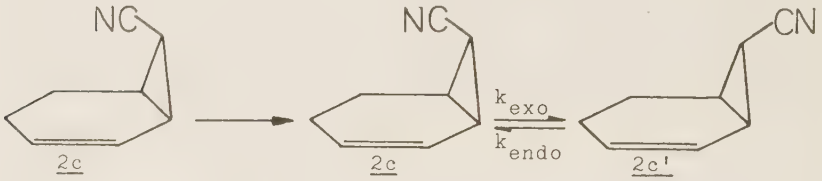


T {K}	k_{endo}	k_{exo} x 10^{-5} {s^{-1}}	K {2c/2c'}
483,15	6,2284	16,836	0,36996
492,85	13,942	36,216	0,38499
502,95	29,931	79,049	0,37864
512,55	62,784	156,84	0,40033
525,35	155,61	381,39	0,40800
531,45	244,32	588,56	0,41512
544,55	485,95	1178,4	0,41238
552,25	1045,1	2476,5	0,42201
562,25	------	------	0,42942

Tabelle XXV Fortsetzung.

T {K}	k_{endo}	k_{exo} $x10^{-5}$ $\{s^{-1}\}$	K {2c/2c'}
572,95	------	------	0,43048
581,65	------	------	0,43874

Tabelle XXVI Geschwindigkeitskonstanten der Epimerisierung von 2c.



T {K}	k_{endo}	k_{exo} x 10^{-5} $\{s^{-1}\}$	K {2c'/2c}
492,85	13,907	35,852	2,5780
512,55	65,368	162,30	2,4841
524,35	147,25	358,73	2,4362
531,45	267,18	652,60	2,4426
544,25	541,97	1338,8	2,4702
544,35	640,21	1521,4	2,3765
552,45	1009,9	2364,2	2,3411
562,35	------	------	2,3217
572,85	------	------	2,2737
581,75	------	------	2,2506

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten führt zu den folgenden Arrheniusgleichungen:
Ausgehend von 2c':

$k_{2c'\ endo} = (1,40 \pm 1,24)\ 10^{13} exp(-38,40 \pm 0,65\ kcal/RT)s^{-1}.$

$k_{2c'\ exo} = (1,35 \pm 1,09)\ 10^{13} exp(-37,42 \pm 0,61\ kcal/RT)s^{-1}.$

Ausgehend von 2c:

$k_{2c\ endo} = (2{,}37 \pm 2{,}02)\ 10^{13} \exp(-38{,}85 \pm 0{,}65\ kcal/RT)s^{-1}$.

$k_{2c\ exo} = (2{,}93 \pm 2{,}07)\ 10^{13} \exp(-38{,}13 \pm 0{,}56\ kcal/RT)s^{-1}$.

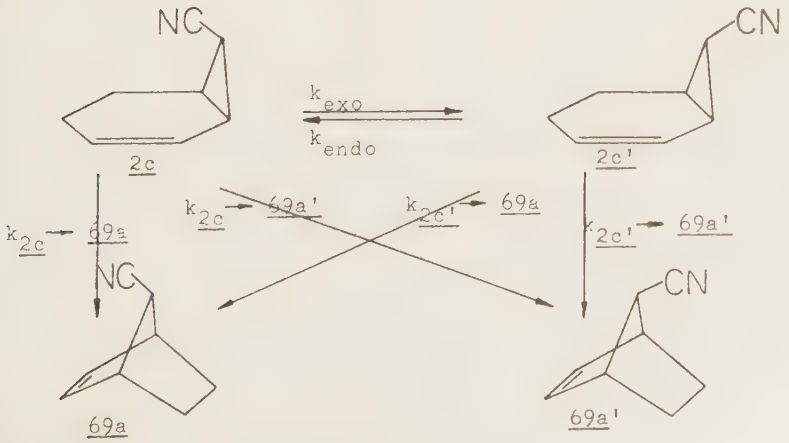
Daraus wurden folgende Aktivierungsparameter bestimmt:

Tabelle XXVII Aktivierungsparameter der Epimerisierung von 2c' und 2c

Reaktion	T_M (K)	$\Delta H^{\ddagger}$ (kcal/Mol)	$\Delta S^{\ddagger}$ (cal/Mol)	$\Delta G^{\ddagger}$ (kcal/Mol)
2c'-endo	517,7	37,79	-1,46	38,55
2c'-exo	517,7	37,81	-1,54	37,61
2c-endo	522,65	38,11	-0,75	38,50
2c-exo	522,65	37,20	-0,68	37,56

Für die irreversible Umlagerung zu den Norbornenderivaten 69a und 69a' läßt sich die Summe der Geschwindigkeitskonstanten $k_{2c \rightarrow 69a,a'}$ und $k_{2c' \rightarrow 69a,a'}$ bestimmen.

Tabelle XXVIII Kinetik der Umlagerung 2c und 2c' ⟶ 69a + 69a'



T [K]	$k_{\underline{2c},\underline{2c'}} \rightarrow \underline{69a},\underline{69a'}$ x10^{-5} [s^{-1}]	
	Werte aus 2c'	Werte aus 2c
483,15	0,08573	
492,75		0,1782
492,85	0,1799	
502,95	0,4917	
512,55	0,9738	0,9767
524,35		2,656
525,35	2,842	
531,45	4,133	4,809
544,25		12,52
544,35		11,40
544,55	11,83	
552,25	19,73	
552,45		20,88
562,25	36,60	
562,35		39,03
572,85		82,50
572,95	79,98	
581,65	136,6	
581,75		145,0

Die individuellen Geschwindigkeitskonstanten lassen sich aus dieser Kinetik nicht bestimmen. Für die Gesamtreaktion $k_{\underline{2c},\underline{2c'}} \rightarrow \underline{69a},\underline{69a'}$ ergibt sich die Arrheniusgleichung:

$k_{\underline{2c},\underline{2c'}} \rightarrow \underline{69a},\underline{69a'} = (1,11\pm0,26)10^{13}\exp(-42,30\pm0,22\ \text{kcal/RT})\ s^{-1}$.

mit den Aktivierungsparametern:

$\Delta H^{\ddagger} = 41,78$ kcal/Mol,

$\Delta S^{\ddagger} = -1,98$ cal/Mol, $T_M = 532,45$ K

$\Delta G^{\ddagger} = 42,84$ kcal/Mol.

Bei längeren Thermolysezeiten treten im Gaschromatogramm zwei zusätzliche Peaks auf, denen ohne weitere Identifizierung die Struktur der Produkte der Retro-Diels-Alder-Reaktion aus den Norbornenen 69a,a', Ethylen und Cyclopentadiencarbonitril 79 zugeordnet wurden. Bei der präparativen Thermolyse von 2c' konnte 79 nicht nachgewiesen werden (möglicherweise wegen seiner leichten Polymerisierbarkeit oder wegen Überlagerung mit dem Lösungsmittelpeak).

79

2.2.4 Photolyse des Nitrils 2c'

Die Photolyse des Nitrils 2c' mit Benzophenon als Sensibilisator in n-Hexan als Lösungsmittel führte, wie die anschliessende gaschromatografische Trennung zeigte, nur zur Epimerisierung. Die Belichtung wurde wie bei den Nitrilen 17a,a'; 1e,e' in einer Karusselapparatur durchgeführt (Hg-Hochdruckbrenner), die Photolyseergebnisse sind in Tabelle XXIX wiedergegeben.

Tabelle XXIX Photolyse von 2c' in n-Hexan mit Benzophenon (1:1), Hg-Hochdruckbrenner, Karusselapparatur

t (h)	2c' (%)	2c (%)
0	99,7	0,3
2	93,8	6,2
4	90,5	9,5
8	88,7	11,3
12	86,7	13,3
19	85,6	14,4
27	85,1	14,9
35	83,5	16,5
43	83,3	16,7
63	81,8	18,2

Bei der Photolyse erfolgte starke Zunahme von Produkten im Lösungsmittelbereich unter gleichzeitiger Abnahme der Nitrile 2c' und 2c; die Norbornenderivate 69a und 69a' waren, wie der vergleich der Retentionszeiten zeigte, nicht entstanden.

Um festzustellen, ob die Nitrile 69a und 69a' bei der Photolyse bei höherer Temperatur gebildet werden, wurde die Photolyse auch bei 170°C in trans-Dekalin als Lösungsmittel durchgeführt. Neben der schon bei Raumtemperatur beobachteten

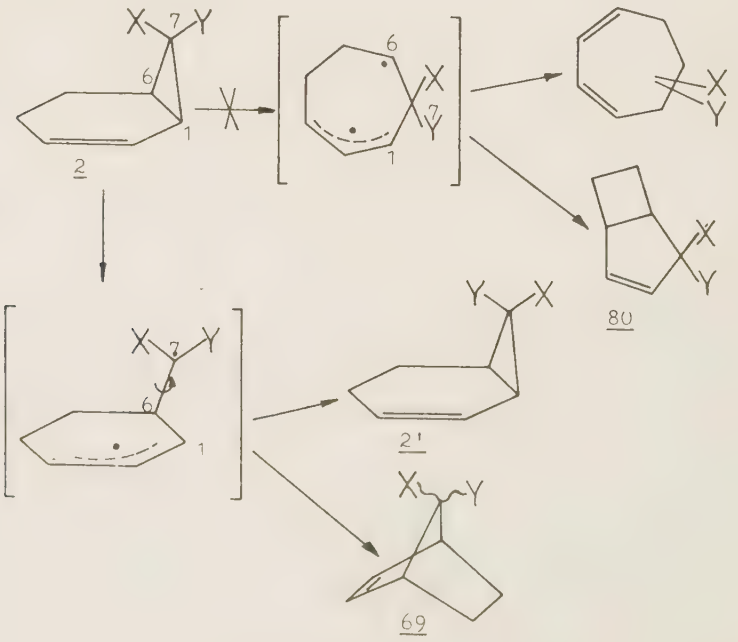
Epimerisierung konnte auch hier das Auftreten erheblicher Mengen an Nebenprodukten beobachtet werden, einer dieser Verbindungen erwies sich durch Vergleich der Retentionszeiten im Gaschromatogramm als Nitril 69a'. Für eine Identifizierung durch spektroskopische Methoden war die Menge jedoch zu gering. Die Frage, ob sich die Norbornene 69a und 69a' wegen der höheren Aktivierungsbarriere des C-3-C-7-Ringschlusses bei der Photolyse bei Raumtemperatur nicht bilden, läßt sich aus diesen Ergebnissen nicht beantworten.

2.2.5 Diskussion der Ergebnisse aus 2.2.3 und 2.2.4

Wie schon bei den entsprechenden Bicyclo{3.1.0}hex-2-ennitrilen 1e und 1e' führt die Thermolyse der Bicyclo{4.1.0}hept-2-ennitrile 2c und 2c' in schneller Reaktion zur Epimerisierung der Verbindungen. Die Aktivierungsenergie ist gegenüber 1e und 1e' um 2 kcal/Mol verringert.

Die Frage, welche Cyclopropanbindung bei der Epimerisierung gebrochen wird, läßt sich, ohne allerdings den Nachweis darüber zu erbringen, dahingehend beantworten, daß sie wie bei den Bicyclo{3.1.0}hex-2-ennitrilen 1e und 1e' durch den peripheren Bindungsbruch von C-1-C-7 eingeleitet wird. Dafür spricht das Nichtauftreten von Produkten mit einer Cycloheptan-Einheit sowie von Verbindungen mit dem Bicyclo{3.2.0}hepten-Gerüst 80, die sich ebenfalls im Thermolysat nicht nachweisen lassen. Die Bildung der Norbornene 69a und 69a' läßt sich über dieses Diradikal nicht erklären.

Schema 31



Erst bei höheren Temperaturen und längeren Thermolysezeiten läßt sich das Produkt der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung, das Norbornen 69 (a und a') nachweisen und ist, im Gegensatz zu den Bicyclo{2.1.1}hex-2-enen 17a und 17a' unter den Thermolysebedingungen stabil (d. h. die Rückreaktion 69 (a, a' → 2c,c' findet nicht statt[73]).

Die Stereochemie der Umlagerung 2c,2c' → 69a,69a' läßt sich durch die vorgelagerte schnelle Epimerisierung der Bicyclo{4.1.0}-hept-2-ene 2c und 2c' nicht bestimmen.

Geht man zu noch höheren Temperaturen bzw. Thermolysezeiten über, so findet man eine Spaltung der Norbornene 69a und 69a' in zwei Produkte mit kürzeren GC-Retentionszeiten. Wir vermuten, daß es sich bei dieser Fragmentierung um eine Retro-Diels-Alder-Reaktion handelt, wie sie schon von Berson et al für die entsprechenden Ester diskutiert wurde[69]. Durch die Nitrilgruppe ist die Umlagerungstemperatur allerdings so weit herabgesetzt, daß die Norbornene nachgewiesen und auch isoliert werden können.

Die Photolyse des Nitrils 2c führt, ebenfalls wie bei den entsprechenden Bicyclo{3.1.0}hex-2-ensystemen 1e und 1e' nur zur Epimerisierung, wobei auch hier aus den Anfangs diskutierten Gründen eine Öffnung der peripheren Cyclopropanbindung anzunehmen ist.

Das Gleichgewichtsverhältnis von 2c und 2c' kann wegen der sehr langsamen Gleichgewichtseinstellung und durch Verlust der Substanz durch Nebenreaktionen während der Photolyse nicht bestimmt werden; ein Vergleich mit dem Verhältnis aus der Thermolyse ist deshalb nicht möglich.

Bei der Photolyse bei erhöhter Temperatur (170°C) läßt sich, neben einer erheblichen Menge an nicht identifizierten Produkten, auch das Norbornen 69a' nachweisen.

Die in dieser Arbeit untersuchten Beispiele der Thermolysen und Photolysen der Bicyclo{3.1.0}hex-2-en- und Bicyclo{4.1.0}-hept-2-ensysteme 1e, 1e', 2c, 2c' zeigen, daß die Fixierung der cisoiden Konformation in einem Ringsystem nicht ausreicht, um die Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Isomerisierung gegenüber der Epimerisierung zu begünstigen. Die anfangs gemachte Annahme, daß in diesen Systemen bevorzugt die Vinylcyclopropanumlagerung ablaufen soll, wurde somit nicht bestätigt.

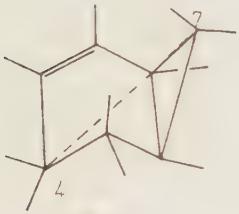
In beiden Systemen liegt von Anfang an die für die Umlagerung zum Cyclopenten günstigere cisoide Konformation vor, trotztdem verläuft in beiden Fällen die geometrische Isomerisierung schneller als die Cyclopentenumlagerung.

Bei den Bicyclo{3.1.0}hex-2-enen 1e und 1e' beträgt das Verhältnis von Epimerisierung zu Umlagerung ca. 1000 (bei 278,1°C), bei den Bicyclo{4.1.0}hept-2-enen 2c und 2c' wurde bei 220°C ein Verhältnis von 280 gefunden. Vergleicht man diese Werte mit denen der in Tabelle I gegebenen Werte für einfache, offenkettige Vinylcyclopropane, für die Verhältnisse von Epimerisierung zu Umlagerung von ca. 50 gefunden wurden, so zeigt sich, daß der Einfluß der Fixierung der Vinylgruppe in cisoider Konformation durch andere Faktoren weitgehend ausgeschaltet wird.

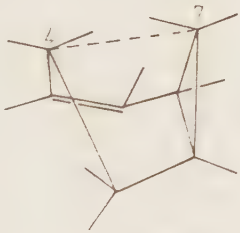
Für den Fall der Bicyclo{3.1.0}hex-2-ene 1e und 1e', bei dem das Produkt der Vinylcyclopropanumlagerung die Bicyclo{2.1.1}-hex-2-ene 17a und 17a' sind, sprechen thermodynamische Gründe für die Bevorzugung der Epimerisierung. In diesem Falle ist das Produkt der Umlagerung thermodynamisch instabiler als das Edukt, diese Instabilität dürfte sich schon auf den Übergangszustand auswirken.

Im Falle der Bicyclo{4.1.0}hept-2-ene 2c und 2c' können keine thermodynamischen Gründe für die Bevorzugung der Epimerisierung verantwortlich sein, da in diesem Fall das Produkt stabiler ist als das Ausgangsmaterial. Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, daß das Bicyclo{4.1.0}hepten in zwei Konformationen vorliegen kann (80 a und b), von denen die günstigere Konfor-

mation 80a sich als ungünstig für den Ringschluss zum Norborna-dien erweist, die wegen der Wechselwirkung der Substituenten an C-4 und C-7 ungünstigere Konformation 80b aber die günstigere für den Ringschluss ist.



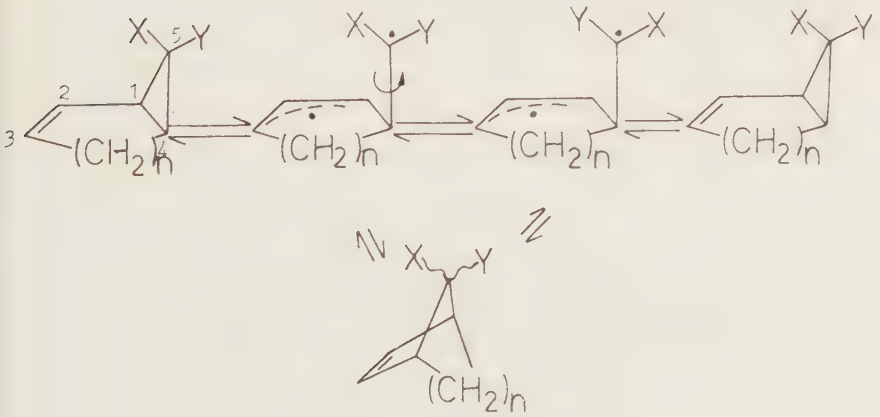
80a



80b

In Schema 32 sind die Reaktionsmöglichkeiten des Bicyclo(4.1.0)-hept-2-ens in allgemeiner Form Wiedergegeben.

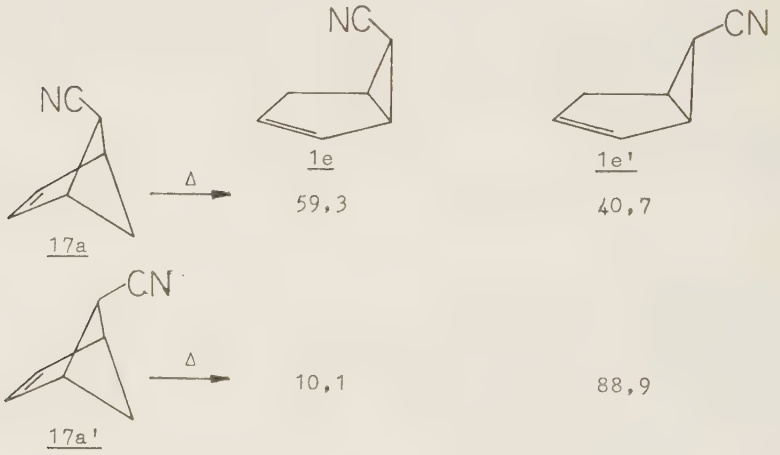
Schema 32



3. Zusammenfassung

Die Ausgangsverbindungen, die Bicyclo{2.1.1}hex-2-en-5-carbonitrile 17a und 17a', die Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonitrile 1e und 1e', das optisch aktive Nitril (+)-1e sowie das deuterierte Nitril 1e'-3-d wurden durch Modifizierungen sowie Erweiterungen von Literaturvorschriften dargestellt. Die Nitrile 2c, 69a und 69a' waren, ausgehend von 2c', durch präparative Thermolyse zugängig.

Die Thermolyse der Nitrile 17a und 17a' im Temperaturbereich von 345,15-397,69 K bzw. 343,64-384,84 K führte zu folgenden Produktverteilungen und Arrheniusgleichungen:



$k_{17a \rightarrow 1e+1e'} = (8{,}13 \pm 1{,}99)10^{13} \exp(-30{,}91 \pm 0{,}10 \text{ kcal/RT})\ s^{-1}$,

$k_{17a \rightarrow 1e'} = (3{,}81 \pm 0{,}66)10^{13} \exp(-31{,}04 \pm 0{,}12 \text{ kcal/RT})\ s^{-1}$,

$k_{17a \rightarrow 1e} = (4{,}19 \pm 0{,}56)10^{13} \exp(-30{,}83 \pm 0{,}09 \text{ kcal/RT})\ s^{-1}$,

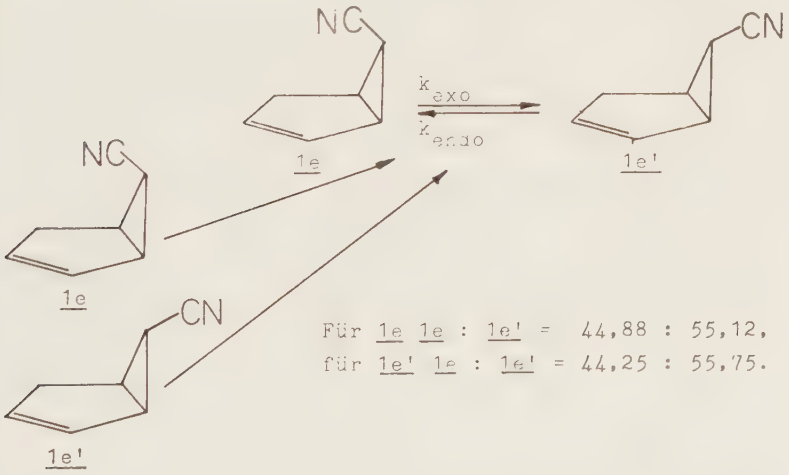
$k_{17a' \rightarrow 1e+1e'} = (5{,}82 \pm 2{,}02)10^{13} \exp(-29{,}19 \pm 0{,}22 \text{ kcal/RT})\ s^{-1}$,

$k_{17a' \rightarrow 1e'} = (4{,}14 \pm 1{,}41)10^{13} \exp(-29{,}02 \pm 0{,}21 \text{ kcal/RT})\ s^{-1}$,

$k_{17a' \rightarrow 1e} = (7{,}77 \pm 6{,}26)10^{13} \exp(-30{,}67 \pm 0{,}60 \text{ kcal/RT})\ s^{-1}$.

In beiden Fällen wird das Woodward-Hoffmann-erlaubte Produkt bevorzugt gebildet. Die Frage, ob die Produktverteilung durch zwei miteinander konkurrierende Prozesse (konzertiert und diradikalisch) oder aber durch ein konformativ nicht äquilibrierendes Diradikal bestimmt wird, läßt sich aus diesen Daten nicht beantworten.

Die Untersuchung der Rückreaktion, die Thermolyse der Nitrile 1e und 1e' im Temperaturbereich von 489,35-541,65 K bzw. 489,35-541,75 K ergab folgende Geschwindigkeitskonstanten für die Epimerisierung dieser Verbindungen:



Für 1e 1e : 1e' = 44,88 : 55,12,
für 1e' 1e : 1e' = 44,25 : 55,75.

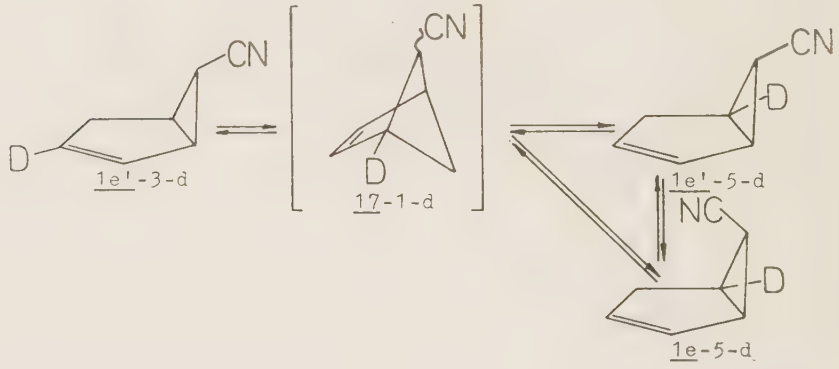
$k_{1e\ exo} = (3,51\pm2,54)10^{13} \exp(-40,12\pm0,56\ kcal/RT)\ s^{-1}$,
$k_{1e\ endo} = (5,56\pm3,25)10^{13} \exp(-40,35\pm0,47\ kcal/RT)\ s^{-1}$,
$k_{1e'\ exo} = (4,64\pm2,63)10^{13} \exp(-40,29\pm0,46\ kcal/RT)\ s^{-1}$,
$k_{1e'\ endo} = (7,73\pm4,32)10^{13} \exp(-40,53\pm0,48\ kcal/RT)\ s^{-1}$.

Das Gleichgewichtsverhältnis von 1e : 1e' war im Rahmen der Fehlergenauigkeit temperaturunabhängig.

Für die Epimerisierung der Nitrile 1e und 1e' stehen, wie in Schema 6 gezeigt, drei Reaktionswege zur Verfügung: Weg A über den peripheren Cyclopropanbindungsbruch, Weg B über eine Bicyclo{2.1.1}hexenzwischenstufe und Weg C über den zentralen Cyclopropanbindungsbruch.

Zur Unterscheidung dieser verschiedenen Möglichkeiten wurden Thermolysen geeignet markierter Verbindungen durchgeführt.

Durch Thermolyse des deuterierten Nitrils 1e'-3-d konnte gezeigt werden, daß bei hohen Temperaturen und/oder langen Thermolysezeiten die Epimerisierung zum Teil über das Bicyclo{2.1.1}hexensystem verläuft (Weg B in Schema 6).



Der Nachweis der Bildung von in 5-Position deuteriertem 1e und 1e' erfolgte über die ^{2}H-NMR-Spektroskopie.

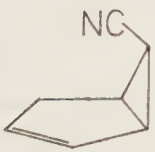
Aus dem kinetischen Schema 18 und den Thermolysedaten konnte das zu Anfang aufgeführte Energieschema (Abbildung 1) unter Benutzung der Gleichgewichtskonstanten der Nitrile 17a und 17a', die durch basische Epimerisierung bei verschiedenen Temperaturen gewonnen wurde (Tabelle XV), vollständig gelöst werden (Schema 20). Aus diesem Schema ist ersichtlich, daß der Übergangszustand der Bicyclo{2.1.1}hexen — Bicyclo{3.1.0}hexenisomerisierung um ca. 8 kcal/Mol höher liegt als der Übergangszustand der Bicyclo{3.1.0}hexenisomerisierung. Es ist daher plausibel,

für die erstgenannte Umlagerung einen diradikalischen Verlauf anzunehmen. Die unterschiedliche Stereoselektivität der Umlagerung von 17a und 17a' wird durch ein konformativ nicht äquilibrierendes Diradikal erklärt; ein gleichzeitiges Vorliegen von diradikalischem und konzertiertem Prozess ist aus energetischen Gründen und aus der Druckunabhängigkeit der Umlagerung unwahrscheinlich.

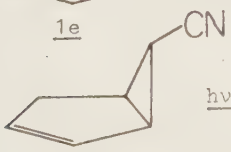
Aus dem Energieschema 20 ist weiterhin ersichtlich, daß der aus Kraftfeldrechnungen gewonnene Wert für die Bildungsenthalpie des Bicyclo{2.1.1}hexens wesentlich genauer ist als der durch die MINDO/3-Methode berechnete Wert.

Durch die Thermolyse des optisch aktiven Nitrils (+)-1e, die erst bei langen Thermolysezeiten und/oder hohen Temperaturen zu einer signifikanten Razemisierung führt, konnte gezeigt werden, daß die Epimerisierung durch peripheren Bindungsbruch eingeleitet wird und erst bei drastischen Reaktionsbedingungen durch zentralen Bindungsbruch und dem Bicyclo{2.1.1}hexengerüst als Zwischenstufe erfolgt.

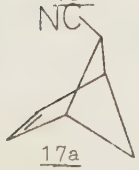
Die Photolyse der Nitrile 17a und 17a' führt von Anfang an zu einem identischen Produktgemisch der Nitrile 1e und 1e', das etwas unterschiedlich vom photostationären Zustand von 1e und 1e' ist.



1e

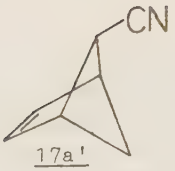


1e'



17a

	1e'	1e
hν →	55,7	44,3
hν →	55,9	44,1
hν →	59,3	40,7



17a'

hν →

1e'	1e
58,9	41,1

Die unterschiedliche Produktverteilung bei der Photolyse der beiden bicyclischen Systeme läßt sich dadurch erklären, daß bei der Photolyse von 17a und 17a' die Produktverteilung durch die unterschiedlichen Aktivierungsbarrieren der Ringschlußreaktion wiedergegeben wird während der photostationäre Zustand durch die unterschiedlichen photochemischen Stabilitäten von 1e und 1e' wiedergegeben wird.

Sowohl bei der Thermolyse als auch bei der Photolyse von 17a und 17a' sollte intermediär ein strukturell identisches Diradikal auftreten.

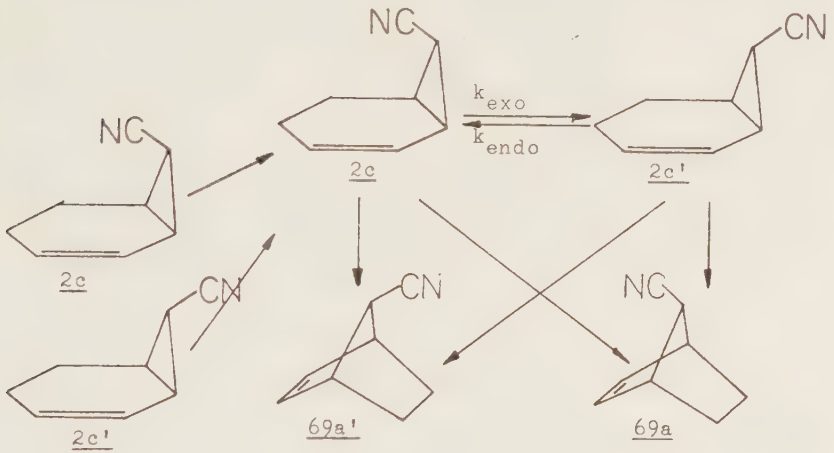
Das unterschiedliche Produktverhältnis von 1e und 1e' bei der Photolyse und Thermolyse dürfte dann darauf beruhen, daß bei der Thermolyse dieses Diradikal im Singlett-Zustand und bei der Photolyse im Triplett-Zustand auftritt. Das unterschiedliche Produktverhältnis ist somit durch die unterschiedliche Lebensdauer dieser beiden Zustände zu erklären.

Die Photolyse des optisch aktiven Nitrils (+)-1e zeigt, daß die Epimerisierung wie bei der Thermolyse über den peripheren Bindungsbruch verläuft.

Die Thermolyse des nächsthöheren Bicyclo{n.1.0}homologen, den Bicyclo{4.1.0}hept-2-enen 2c und 2c' führt, wie schon bei den entsprechenden Bicyclo{3.1.0}hex-2-enen 1e und 1e' zur Epimerisierung der Verbindungen. Das Produkt der Vinylcyclopropan-

Cyclopenten-Isomerisierung, die Norbornene 69a und 69a' lassen sich hier aber, im Gegensatz zum Bicyclo{2.1.1}hexensystem, durch ihre höhere thermodynamische Stabilität nachweisen.

Für die Epimerisierung von 2c und 2c' wurden folgende Arrheniusgleichungen gefunden.



$k_{2c\ endo} = (2,37\pm2,02)10^{13}\ exp(-38,85\pm0,65\ kcal/RT)\ s^{-1}$,

$k_{2c\ exo} = (2,93\pm2,07)10^{13}\ exp(-38,13\pm0,56\ kcal/RT)\ s^{-1}$,

$k_{2c'\ endo} = (1,40\pm1,24)10^{13}\ exp(-38,40\pm0,65\ kcal/RT)\ s^{-1}$,

$k_{2c'\ exo} = (1,35\pm1,09)10^{13}\ exp(-37,42\pm0,61\ kcal/RT)\ s^{-1}$.

Für die irreversible Umlagerung zu den Norbornenen 69a und 69a' läßt sich wegen der vorgelagerten schnellen Epimerisierung nur die Summe der Geschwindigkeitskonstanten $k_{2c,2c'} \rightarrow$ 69a,69a' bestimmen.

$k_{2c,2c'\rightarrow 69a,69a'} = (1,11\pm0,26)10^{13}\ exp(-42,30\pm0,22\ kcal/RT)\ s^{-1}$.

Bei höherer Temperatur und/oder längeren Thermolysezeiten treten Produkte auf, denen die Struktur der Retro-Diels-Alder-

Produkte aus den Norbornenen 69a und 69a', Ethylen und Cyclopentadiencarbonitril, zugeordnet wurden.

Die in beiden untersuchten Fällen gegenüber der Vinylcyclopropan-Cyclopenten-Umlagerung sehr viel schneller verlaufende Epimerisierung wird im Falle des Bicyclo{3.1.0}hexens durch die thermodynamische geringere Stabilität des Bicyclo{2.1.1}-hexensystems, im Falle des Bicyclo{4.1.0}heptens durch konformative Gründe erklärt.

4. Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die zur Charakterisierung der Verbindungen herangezogenen Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen:

^{1}H-NMR-Spektren:	Varian A-60-D (60 MHz)
	Varian NV-14 (60 MHz)
	Bruker HFX-90 (90 MHz)
	Bruker WP-250 FT (250 MHz)

Zur Eichung der Spektren diente TMS, zur Charakterisierung wurden folgende Abkürzungen verwendet: m (Multiplett), s (Singlett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), p (Pentett) sowie Kombinationen derselben.

^{2}H-NMR-Spektren:	Bruker HFX-90
	Bruker WP-250 FT
IR-Spektren:	Perkin-Elmer Infrarot-Gitterspektrometer 325
UV-Spektren:	Varian Cary 17
Massenspektren:	Varian CH-5 MAT (70 eV)
Drehwinkel:	Perkin-Elmer Polarimeter 141 mit 1 dm und 1 cm Mikroküvette, letztere für Bestimmungen in Lösung.

Die Elementaranalysen wurden von Dornis und Kolbe, Mikroanalytisches Laboratorium, Mülheim/Ruhr durchgeführt.

Die gaschromatografischen Arbeiten wurden an folgenden Geräten durchgeführt:
für analytische Untersuchungen:
Intersmat GC 120 FB mit einer 40 m Squalan-Glaskapillarsäule, ϕ_i = 0,4 mm, 2 ml He/min, Teilungsverhältnis 1 : 100.
Perkin-Elmer F-22 mit folgenden Säulen:
Silicon DC 200, 3% auf Chromosorp P, 60-80 mesh, desaktiviert,
" , 10% " ,
" , 5% " ,
UCON CB 550X , 5% " .
Alle Säulen haben eine Länge von 2 m und ϕ_i = 0,28 mm, die jeweilige Arbeitstemperatur ist im Text angegeben.
40 m Marlophen 814 K 35 Glaskapillarsäule, Bedingungen wie oben.
Für präparative Trennungen:
Varian Aerograph 90 P mit folgenden Säulen:
1 m Silicon DC 710, 10% auf Chromosorp P, 60-80 mesh,
3 m " ,
0,5 m Silicon DC 200, 10% " ,
5 m " ,
2 m DEGS, 10% " ,
3,5 m " .
Die Arbeitstemperaturen sind im Text angegeben, ϕ_i jeweils 3/8 Zoll, die Durchflußgeschwindigkeit des Trägergases (Helium) betrug ca. 60 ml/min.

Die Photolysen wurden entweder in einer herkömmlichen Photolyseapparatur mit gekühltem Tauchschacht oder in der Karusselapparatur der Fa. H. Mangels, Bornheim-Roisdorf (s. Abb. 16) durchgeführt; als Lichtquelle dienten die Quecksilber-Hochdrucklampe HPK-125 der Fa. Philips oder die Quecksilber-Niederdrucklampe NK 25/7 der Quarzlampen GmbH (Hanau).

Zur Durchführung der Gasphasenthermolysen dienten entweder die von Schmidt[7] oder die von Grimme et al[50] beschriebenen Apparaturen.

Herrn Dr. D. Müller sei für die Aufnahme der Massenspektren und Herrn Dr. W. Dietrich für die Aufnahme der 250 MHz ^{1}H-NMR- sowie der ^{2}H-NMR-Spektren gedankt.

Herrn Ing. grad. R. Breuckmann danke ich für die Hilfe bei den kinetischen Untersuchungen.

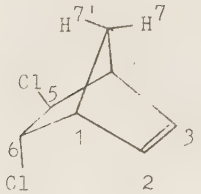
Herrn M. Wette danke ich für die Ausführung einiger präparativer Arbeiten.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für Diskussionen und Anregungen.

Mein besonderer Dank für das stets gezeigte Interesse und die großzügige Unterstützung dieser Arbeit gilt
Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner.

trans-5,6-Dichlornorbornen 18 [36]

Eine Lsg. von 1 000 g (7,5 Mol) Dicyclopentadien, 2 000 g (20,3 Mol) trans-1,2-Dichlorethylen und 8 g Hydrochinon wurde in 2 Ansätzen im 2 l Autoklaven 5 h auf 195-200° C erhitzt. Maximaldruck 35 atm. Zuerst wurde bei Atmosphärendruck das überschüssige Dichlorethylen abdestilliert und dann i. Vak. das Produkt. Nach einem Vorlauf bis Kp_{15} 76° C, welcher noch nicht umgesetztes Dicyclopentadien enthielt, destillierte das Produkt konstant bei Kp_{15} 76° C.
Ausbeute: 950 g (38,5%)
(Lit.: Kp_{17} 76-78° C [11], Kp_{22} 83-85° C, Ausb. 39% [36])



18

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 1,95 (m, 2,7,7'-H), 3,10 (m, 2, 1,4-H), 3,70 (t, 1,5-H), 4,35 (p, 1,6- H), 6,35 (t, 2,2,3-H).

exo-2,3-Epoxy-trans-5,6-dichlorbicyclo{2.2.1}heptan 19 [36]

Eine Mischung von 300 g 18 (1,84 Mol), 1,5 l Methylenchlorid und 20 g Natriumcarbonat wurde im Eiswasserbad gekühlt und 405 g Peressigsäure (38 %ig = 2,02 Mol) tropfenweise innerhalb ca. 2,5 h zugegeben. Unter diesen Bedingungen konnte die Temp. leicht zwischen 4 - 6°C gehalten werden. Sofort nach beendeter Zugabe wurde das Kühlbad durch einen Heizmantel ersetzt und die Mischung unter Rühren 72 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurde die überschüssige Peressigsäure durch Zugabe von genügend Natriumsulfitlsg. (ges.) zersetzt (ca. 50 ml, Probe mit Kaliumjodid - Stärkepapier). Nachdem 1 l Wasser zugegeben wurde, gab man festes Natriumcarbonat bis zur basischen Reaktion hinzu. Die

Methylenchloridphase wurde dann im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase noch 3x mit je 500 ml Methylenchlorid extrahiert.
Die vereinigten Methylenchlorid-Extrakte wurden 2x mit je 800 ml Wasser und 1x mit 800 ml ges. Natriumchloridlsg. gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Das Methylenchlorid wurde dann am Rotationsverdampfer, zuletzt i. Vak., entfernt. Der Rückstand kristallisierte beim Abkühlen zu einem farblosen Kristallkuchen. Laut ^{1}H-NMR- Spektrum enthielt er noch Reste von Methylenchlorid und von nicht umgesetztem Ausgangsmaterial. Das so erhaltene Produkt wurde ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet.
Ausbeute aus 950 g Olefin 18 : 1020 g (97,8%)
Fp.: 68° C (n-Hexan)*
(Lit.: Ausb. 99%, Fp.: 70-71° C [36], 72° C [40])

trans-5,6-Dichlor-exo-2-hydroxybicyclo{2.2.1}heptan 20[36]

In einem Kolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde 1 l abs. Ether (über Aluminiumoxid getrocknet) gegeben. Der Ether wurde im Eiswasserbad gekühlt und vorsichtig mit 50 g (0,37 Mol) wasserfreiem Aluminiumchlorid versetzt. Die Mischung wurde dann 10 Min. gerührt und anschliessend 50 g (1,31 Mol) Lithiumaluminiumhydrid vorsichtig zugegeben (exotherme Reaktion).
Nach Aufwärmen auf Raumtemp. wurden 330 g des Epoxids 19 (1,84 Mol) in 1,8 l Ether innerhalb ca. 1 h zugetropft und anschliessend 72 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde im Eiswasserbad abgekühlt und mit 200 ml Wasser zersetzt, zuerst vorsichtig (exotherme Reaktion durch überschüssiges Lithiumaluminium-

*: Die spektroskopischen Daten (^{1}H-NMR, IR) der Verbindung stimmen mit denen der in der Literatur angegebenen überein.

hydrid), dann schneller; anschließend wurde noch 1,5 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Filtration und Waschen des Filterkuchens mit 2x 300 ml Ether wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es blieb eine klare, bald kristallisierende Flüssigkeit zurück. Aus 3 Ansätzen (insgesamt 1020 g Epoxid 19) wurden 962 g =94,3% Alkohol 20 erhalten, der ohne weitere Reinigung weiterverarbeitet wurde.
Fp.: 60° C (n-Hexan und Sublimation i. Vak.,1mm bei 50° C)*
(Lit.: Ausb. 94%, Fp.: 58-60°C[36])

trans-5,6-Dichlornorcampher 21[36]

In einem 6 l Rundkolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter wurde eine Lsg. von 300 g des Alkohols 20 (1,66 Mol) in 2 l Ether gegeben und mit einer Chromsäurelösung, hergestellt aus 333 g Natriumdichromat (1,12 Mol = 2 Äquivalente) durch Lösen in 1,6 l Wasser und Zugabe von 250 ml konz. Schwefelsäure, so versetzt, daß die Mischung mäßig unter Rückfluß siedete (2 h). Anschließend wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt und am nächsten Tag die wäßrige Phase abgetrennt. Diese wurde noch 3x mit je 250 ml Ether ausgeschüttelt und die vereinigten Etherphasen 2x mit 250 ml Wasser, 3x mit 250 ml 5% iger Sodalsg., 2x mit 250 ml Wasser und 2x mit 250 ml ges. Kochsalzlsg. gewaschen. Die Etherlsg. wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Es blieb eine wasserklare Flüssigkeit zurück, die beim Stehen kristallisierte.
Ausb.: 843 g Keton 21 aus 962 g Alkohol 20 =88,8%
Fp.: 75,2° C (n-Hexan)*
(Lit.: Ausb. 93%, Fp.: 77.0-77,4° C[36])

trans-5,6-Dichlornorcampherchinon 22 [36]

In einem 2 l Rundkolben mit Rührer und Wasserabscheider wurde ein Ansatz aus der vorigen Oxidation (ca. 304 g Keton 21 =1,7 Mol) mit 209 g Selendioxid (1,87 Mol) und 600 ml Xylol im Ölbad bis zur Beendigung der Wasserabscheidung (ca. 15 h, über Nacht) im Ölbad auf 165° C erhitzt. Während dieser Zeit schieden sich 32 ml Wasser (> 100%) ab. Nach Aufbewahrung über Nacht im Kühlschrank wurde das gebildete Selen abgesaugt und mit Benzol nachgewaschen. Die Benzollsg. wurde mit dem Xylolfiltrat vereinigt und die Lösungsmittel i. Vak. am Rotationsverdampfer abgezogen. Der dunkelbraune Rückstand wurde i. Vak. an der Ölpumpe an einer Apparatur, die aus einem Kolben mit Claisen-Aufsatz bestand, an dem die Vorlage direkt ohne Kühler angeschlossen war, destilliert; derVorlagekolben wurde während der Destillation in Eiswasser gekühlt. Bei $Kp._{0,8}$ 110° C ging das Diketon als orangefarbene Flüssigkeit, die sofort erstarrte, über (Ölbad bis 160° C).
Ausb.: 342,7 g Diketon 22 aus 604 g Keton 21 =52,6%
(Lit.: Ausb.: 72%) [36]
Im Destillationskolben blieb eine große Menge Teer zurück. Wegen seiner Unbeständigkeit muß das Diketon sofort weiterverarbeitet werden.

trans-5,6-Dichlornorcampherchinonmonotosylhydrazon 23 [36]

Eine Lsg. von 170 g (0,88 Mol) des Diketons 22 in 265 ml Eisessig wurde, gekühlt im Eisbad, mit einer siedenden Lsg. von 177 g p- Tosylhydrazid in 230 ml Eisessig so versetzt*, daß die Temp. unter 15° C blieb. Am Anfang mußte die Lsg. langsam zugegeben werden, da die Kühlung durch an der Gefäßwand ausgeschiedenes Diketon nicht effizient genug war. Nach beendeter Zugabe wurde bis zur beginnenden Ausfällung, die schlagartig einsetzte und den Rührer zum Stillstand brachte, gerührt.

* wegen der geringen Löslichkeit des Tosylhydrazids in Eisessig; die Lsg. wurde durch einen beheizten Tropftrichter zugegeben.

Die Mischung wurde über Nacht im Eisschrank aufbewahrt, am nächsten Tag abgesaugt und der Niederschlag mit 1,5 l Wasser im Becherglas durchgerührt. Dann wurde wiederum abgesaugt und erst 24 h an der Luft und anschließend i. Vak. über Diphosphorpentoxid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Cremefarbenes Pulver, welches noch p-Tosylhydrazid enthielt. Eine Reinigung durch Umkristallisation war wegen der Zersetzlichkeit des Produkts nicht möglich, sie führte in allen Fällen zur Verharzung.
Ausb.: 430 g Tosylhydrazon 23 aus 343 g Diketon 22 =67%
(Lit.: Ausb.: 56%, Fp.: 160-161° C (Zers.))[36]

trans-5,6-Dichlordiazonorcampher 24 [36]

Je 30 g (83,2 mMol) des obigen Tosylhydrazons 23 wurden zu einem feinen Pulver zerrieben und in einem 250 ml Erlenmeyerkolben mit 100 g bas. Aluminiumoxid (Al_2O_3 90 aktiv, Merck) gemischt. Dann wurden 70 ml Chloroform zugegeben und die Mischung mit einem Spatel zu einem homogenen Brei verrührt. Die Mischung wurde auf eine Chromatografiesäule von 65 mm ϕ, welche 130 g Aluminiumoxid enthielt, gegeben und mit Chloroform bis zum farblosen Ablauf eluiert (ca. 2 l). Das Eluat aus 5 Ansätzen = 150 g 23 wurde zusammengegeben und das Chloroform am Rotationsverdampfer entfernt. Das zurückbleibende gelbe Öl kristallisierte beim Stehen zu orangefarbenen Kristallen aus reinem Diazoketon 24
Ausb.: 58,0 g = 68%.
Fp.: 88,0° C
(Lit.: Ausb.: 88%, Fp.: 88,4-89,2° C)[36]

endo-und exo-trans-2,3-Dichlorbicyclo{2.1.1}hexan-5-carbonsäure 25a,b [36]

Eine Lsg. von 10 g (ca. 50 mMol) des Diazoketons 24 in 300 ml wäßr. Dioxan (220 ml Dioxan und 80 ml Wasser) wurde in einer

Pyrex-Apparatur mit einer Philips HPK-125-Lampe bis zur Beendigung der Stickstoff-Entwicklung photolysiert. (Das entwickelte Stickstoffvolumen konnte wegen Undichtigkeiten in der Apparatur nicht bestimmt werden).
Das hellbraune Photolysat wurde mit festem Natriumcarbonat bis zur basischen Reaktion versetzt (Natiumcarbonat löst sich sehr schlecht in Dioxan) und die Lösumgsmittel bis auf ein Volumen von ca. 150 ml am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde mit 150 ml Wasser versetzt, 2x mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt und die Etherphasen verworfen. Die wäßr. Phase wurde dann mit konz. Salzsäure angesäuert und 5x mit je 100 ml Ether extrahiert (mitentstandenes Harz löste sich nicht in Ether).
Die vereinigten Etherphasen wurden dann mit 2x 50 ml Kochsalzlsg. gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers am Rotationsverdampfer wurde die Säure als endo-exo-Gemisch (25a : b ca. 85 : 15 nach ^{1}H-NMR) erhalten.
Ausb.: 34 g Säure 25a,b aus 58 g Diazoketon 24 = 61,6% * (Lit.: Ausb.: 57%)[36]
Durch Umkristallisation aus Tetrachlorkohlenstoff und anschliessend aus Chloroform konnte reine endo-Säure 25a vom Fp.: 150,5-151° C*(Lit.: Fp.: 151- 152,6° C) [36]
Die beim Umkristallisieren angefallenen Mutterlaugen wurden am Rotationsverdampfer eingeengt und das braune, kristalline Produkt (exo-angereicherte Säure) mit weiterverarbeitet.

Photolyse des Diazoketons 24 in wäßrigem Dioxan mit einer 1200 W Lampe in einer Quarzapparatur

49 g Diazoketon 24 (0,24 Mol) in 3,2 l wäßr. Dioxan (s. o.) wurden mit einer wassergekühlten 1200 W Quecksilberhochdrucklampe in einer Photolyseapparatur mit Quarzschacht bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung belichtet. Nach der oben angegebenen Aufarbeitung wurden 32,6 g braune Kristalle erhalten, die nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Tetrachlor-

kohlenstoff weiß vom Fp.: 102-102,5° C erhalten wurden. Auf Grund ihres chemischen und spektroskopischen Verhaltens wurde ihnen die Konstitution eines Chlorlactons 29 zugeordnet:

29

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 1,40 (d, 1,6-H), 2,21 (m, 1,6'-H), 3,05 (dd, 2,4,4'-H), 3,32 (sex., 1,5-H), 4,40 (d, 1,2-H), 5,02 (sex., 1, 3-H).

IR (KBr): 3030, 3015, 1780, 1768 (C=O), 1322, 1245, 1172, 1158, 1142, 1077, 990, 980, 970, 923, 908, 790 cm^{-1}

MS: m/e M^+ nicht vorhanden, 129(30,3%), 123(25.2), 101(19,2), 83(100), 77(28,8), 75(80), 68(10,3), 67(10,5), 65 (42,9), 55(13,2), 53(11,7), 39(33,1).

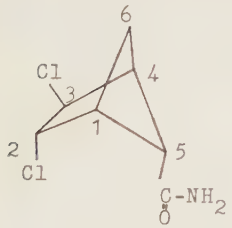
$C_7H_7ClO_2$ ber. 53,02% C, 4,45% H, 20,17% O, 22,36% Cl
gef. 52,78% C, 4,75& H, 19,95% O, 22,42% Cl

endo/exo-trans-2,3-Dichlorbicyclo{2.1.1}hexan-5-carbonylchlorid 27 [36]

4,2 g des oben erhaltenen Säuregemisches 26a,b (21,5 mMol) wurden mit 5,8 g Thionylchlorid (27,1 mMol) in 30 ml Methylenchlorid bis zur Beendigung der Gasentwicklung (ca. 2 h) unter Rühren und Rückfluß erhitzt. Danach wurde das überschüssige Thionylchlorid i. Vak. am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Hochvak. kurzwegdestilliert (Badtemp. bis 100° C).
(Der Druck wurde wegen der Bildung von sauren Gasen, die das Quecksilber des Manometers angreifen, nicht gemessen.)
Ausb.: 3.2 g Säurechlorid 27 = 69,6%*
(Lit.: Ausb.: 84%, $Kp._{1,1}$ 91-92° C) [36]

endo/exo-trans-2,3- Dichlorbicyclo{2.1.1}hexan-5-carbonsäureamid 27

Das oben erhaltene Säurechloridgemisch 26 (3,2 g = 15 mMol) wurde in 30 ml abs. Methylenchlorid gelöst und unter Rühren und Eiskühlung 30 min. trockenes Ammoniak eingeleitet. Dann wurde die Kühlung entfernt und noch 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Der entstandene Niederschlag von Ammoniumchlorid wurde abgesaugt und gründlich mit Methylenchlorid und anschließend mit Aceton nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer eingeengt und der Rückstand i. Vak. über Diphosphorpentoxid getrocknet.
Ausb.: 3.0 g = 100%
Bei einem Ansatz, ausgehend von reiner endo-Säure 25a wurde das reine endo-Säureamid (27a) vom Fp.: 102° C erhalten.



^{1}H-NMR (CD_3COCD_3)
δ = 1,50 (m, 1, 6-H), 1,75 (m, 1, 6'-H),
2,90 (m, 2, 1,4-H), 3,15(m, 1, 5-H),
4,40 (m, 2, 2-H), 5,10 (m, 1, 3-H),
6,20-7,00 (breit, 2, NH_2).

IR ($CHCl_3$): 3520, 3410, 3000, 1710 (C=O), 1680 (C=O), 1510 (NH), 1295, 1220 cm^{-1}.

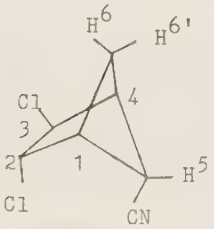
MS: m/e M^+ nicht vorhanden, 160(27%), 158(83%), 122(58), 113(28), 79(97), 77(100), 51(53), 44(77), 39(40).

endo-und exo-trans-2,3-Dichlorbicyclo{2.1.1}hexan-5-carbonitril 28a,a'

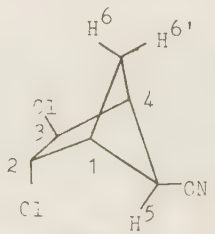
a: Aus dem Amid 27 durch Dehydratisierung mit Thionylchlorid: 7 g des Amids 27 (36 mMol) und 25 g Thionylchlorid (200 mMol) wurden in 50 ml Methylenchlorid unter Rühren und Rückfluß bis zur Beendigung der Gasentwicklung erhitzt (ca. 2 h).

Danach wurde das Methylenchlorid und überschüssiges Thionylchlorid am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvak. entfernt und der Rückstand i. Hochvak. kurzwegdestilliert (0,05 mm, Badtemp. bis 80° C).
Ausb.: 5,6 g = 88,2%, beim Erkalten z. T. erstarrendes Öl.

b: Aus dem Amid 27 durch Dehydratisierung mit p-Tosylchlorid in Pyridin: [75]
2,7 g Amid 27 (14 mMol) wurden in 13 ml wasserfreiem Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 2,7 g p-Tosylchlorid (14 mMol) in 4 ml Pyridin tropfenweise versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde die Eiskühlung entfernt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Die Lösung färbte sich dabei immer dunkler. Nach Verdünnen mit 45 ml wasserfreiem Ether fiel ein bald kristallisierendes Öl (p-Toluolsulfonsäure) aus. Von diesem wurde nach 15 min. Rühren abgesaugt und 2x mit je 15 ml Ether nachgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden nun zur Entfernung des Pyridins solange mit eiskalter verd. Salzsäure nachgewaschen, bis die wäßr. Phase leicht sauer war. Nach dem Neutralwaschen mit Wasser und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde wie oben aufgearbeitet.
Ausb.: 2,33 g = 95%
Das Nitrilgemisch 28a,a' konnte durch präparative Gaschromatografie getrennt werden:
Bedingungen: 1 m Silicon DC 710 10% auf Chromosorp
$T_{Injector}$ 160° C, T_{Ofen} 180° C, $T_{Detector}$ 160° C.
28a' t_R = 4,4 min, 28a t_R = 13,5 min.
28a: Öl, 28a': fest, Fp.: 53° C.



28a



28a'

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
28a: δ = 1,80 (m, 2, 6,6'-H), 3.05 (m, 3, 1,4,5-H), 4,30 (m, 1, 2-H), 4,65 (m, 1, 3-H).
28a' 1,95 (t, 1, 6-H), 2,90 (m, 4, 1,4,5,6'-H), 4,30 (m, 2, 2,3-H).

IR (CCl_4):
28a: 3010, 2240 (CN, schwach), 1283, 1220, 940, 862, 842 cm^{-1}.
28a': 3000, 2240 (CN, stark), 1777, 1275, 1215,935, 915, 930 cm^{-1}.

MS: m/e M^+ nicht vorhanden, 142, 140, 105, 77, 75, 51, 39.
(28a und 28a' zeigen analoge Spektren, die sich nur in der Intensität geringfügig unterscheiden).

Versuch einer basischen Äquilibrierung des Dichlornitrilgemisches 28a,a'.

a: mit Kaliumtertiärbutylat
100 mg (0,57 mMol) des Nitrilgemisches 28a,a' (28a :28a' = 85 : 15, entsprechend dem Verhältnis der Ausgangssäuren 25a, a') in 3 ml Tetrahydrofuran (abs.) wurden mit 200 mg (ca. 1,7 mMol) Kaliumtertiärbutylat versetzt und über Nacht gerührt. Danach wurde in Eiswasser gegossen und 3x mit je 20 ml Ether extrahiert (in der wäßrigen Phase ließ sich mit Silbernitrat $Cl^{\ominus}$ nachweisen). Die Etherphase wurde 1x mit Wasser und 2x mit ges. Kochsalzlsg. gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde i. Hochvak. kurzwegdestilliert (0,1 mm, Badtemp. 80° C).
Ausb.: 40 ul

b: mit Lithiumdiisopropylamid
Zu 1 g (10 mMol) frisch über Calciumhydrid destilliertem Diisopropylamin in 30 ml abs. Tetrahydrofuran wurden bei -80° C unter Rühren in einer Argonatmosphäre tropfenweise 4,4 ml (10 mMol) n-Butyllithiumlsg. in Hexan (20% ig) zugegeben.

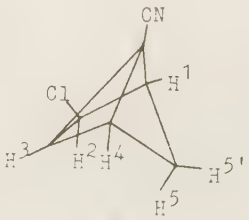
Nach Auftauen der Lsg. auf 0° C durch Entfernung des Kältebades wurde 30 min bei dieser Temp. gerührt und dann wieder auf -80° C abgekühlt. Zu dem nun gebildeten Lithiumdiisopropylamid wurden 350 mg (2 mMol) des Nitrilgemisches 28a,a' gegeben, auf -40° C erwärmt und 30 min bei dieser Temp. gerührt. Die Lsg. färbte sich dabei braungelb. Nach Verdünnen mit 5 ml Wasser und 30 ml Ether wurde die organische Phase 2x mit je 30 ml Wasser extrahiert und die vereinigten wäßrigen Phasen 2x mit je 30 ml Ether ausgeschüttelt. Die organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und wie oben aufgearbeitet.
Ausb.: 80 µl
Das Produkt unterschied sich in seinem ^{1}H-NMR-Spektrum vom Ausgangsnitrilgemisch.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = 1,30-2,00 (d, 1, 5-H), 2,85 (s, 1, 5'-H), 2,95 (s, 3, 1,3,4-H), 3,30 (s, 1, 2-H).

IR (CCl_4):
2950, 2890, 2210 (CN), 1290, 1247, 1192, 1181, 961, 922, 872, 840, 780, 750 cm^{-1}.

MS: m/e M^+ nicht vorhanden, 103 (100%), 77 (88%), 51 (35%), 39 (25%).

Auf Grund der spektroskopischen Daten handelt es sich bei dieser Verbindung um cis-3-Chlortricyclo{2.2.0.0^{2,6}}hexan-2-carbonitril 30 :



30

(vgl. auch mit dem Spektrum des analogen Methylesters[36])

endo-und exo-Bicyclo[2.1.1]hexen-5-carbonitril 17a,a'

a: Durch Dehalogenierung mit Phenanthren-Natrium in Dimethylether[36]

Ein 100 ml Kolben wurde mit 3,56 g (20 mMol) Phenanthren und 1,5 g Natrium versetzt und dann unter Abkühlung auf -78° C (Aceton/Trockeneis) ca. 40 ml Dimethylether (über Kaliumhydroxid getrocknet) einkondensiert. Das Gaseinleitungsrohr wurde dann durch eine Serumkappe ersetzt und der Kolben auf -40° C erwärmt. Nach ca. 30 min begann die Bildung des grünen Anion-Radikals. Es wurde noch 2 h bei -40° C gerührt und dann 1.0 g (5,7 mMol) des Dichlornitrilgemisches 28a,a' (85 :15), gelöst in 2 ml Ether, langsam durch eine Spritze zugetropft. Nach Zugabe von 3/4 der Lsg. verfärbte sich die Mischung von grün nach braungelb. Der Ansatz wurde dann 2 h bei -30°C gerührt, die Serumkappe durch einen Claisen-Aufsatz mit Tropftrichter und Rückflußkühler ersetzt und bei -40° C mit 40 ml Ether und dann vorsichtig mit 2 ml Wasser versetzt, um überschüssiges Natrium zu zersetzen. Die Mischung wurde langsam auf 0° C erwärmt, dabei destillierte der Dimethylether ab. Der Kolbenrückstand wurde in einen 250 ml Scheidetrichter, der 50 ml Ether enthielt, gegeben und mit 50 ml Wasser und anschließend mit 2x 50 ml ges. Kochsalzlsg. gewaschen. Die Etherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether dann über zwei übereinandergestellte Füllkörperkolonnen mit Raschigringen bis auf ein Volumen von ca. 3 ml abdestilliert. Dieser Rückstand wurde i. Hochvak. kurzwegdestilliert (0,1 mm, Badtemp. bis 60° C; die Vorlage wurde in Aceton/Trockeneis gekühlt) und anschließend durch präparative Gaschromatografie (siehe unten) in die beiden epimeren Nitrile 17a und 17a' getrennt.

Ausb.:

80 µl endo-Nitril 17a ≈ 13%

7 µl exo- Nitril 17a' ≈ 1%

(vermutlich wurde bei der Zersetzung des überschüssigen Natriums mit Wasser ein Teil des Nitrils verseift.)

b: Durch Dehalogenierung mit Phenanthren-Natrium in 1,2-Dimethoxyethan (Glyme)[36]

3,56 g (20 mMol) Phenanthren und 1 g (43 mMol) Natrium (fein zerkleinert) wurden in 80 ml über Lithiumaluminiumhydrid destilliertem Glyme unter Argon suspendiert. Die Bildung des Anion-Radikals setzte bei gut getrocknetem Glyme sofort unter Grünfärbung ein. Es wurde nun mindestens 24 h nachgerührt. 0,5 g (2,85 mMol) des Dichlornitrilgemisches 28a,a', gelöst in 0,5 ml Glyme, wurden bei -40° C (Aceton/Trockeneis) mittels einer Spritze mit der oben erhaltenen Natrium-Phenanthren-Lsg. versetzt, bis kein Farbumschlag von grün nach braun mehr eintrat (der Verbrauch war schwankend, je nach Konzentration der Natrium-Phenanthren-Lsg.; er betrug im Durchschnitt 40 ml). Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf ein Gemisch von 250 ml Eiswasser und 75 ml Ether gegossen. Die etherische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch 2x mit je 75 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden 1x mit 100 ml Wasser und 2x mit je 75 ml ges. Kochsalzlsg. gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde nun wie oben abdestilliert und der größte Teil des Glymes über dieselbe Kolonne bei einem Druck von 120 mm (Vakuumkonstanthalter) entfernt. Das Endvolumen der Lsg. betrug ca. 2 ml. Der Destillationsrückstand wurde wie oben kurzwegdestilliert und durch präparative Gaschromatografie getrennt.

Ausb.:

200 µl endo-Nitril 17a ≙ 66,7%

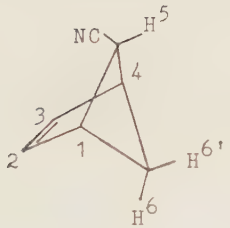
20 µl exo-Nitril 17a' ≙ 6,7%

GC-Bedingungen: 0,5 m Silicon DC 200 auf Chromosorb

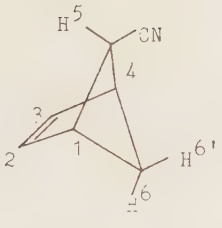
$T_{Injector}$ 90° C, T_{Ofen} 70° C, $T_{Detector}$ 90° C.

17a t_R = 11,3 min, 17a' t_R = 7,7 min.

Beide Verbindungen sind flüssig.



17a



17a'

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):

17a: δ = 2,40 (d, 1, 6-H), 2,60 (dt, 1, 6'-H), 2,95 (q, 2, 1,4-H), 3,53 (t, 1, 5-H), 6,98 (t, 2, 2,3-H).

17a': δ 2,52 (dd, 1, 6-H), 2,95 (q, 2, 1,4-H), 3,25 (d, 1, 6'-H), 3,35 (dt, 1, 5-H), 6,90 (t, 2, 2,3-H).

IR (CCl_4):

17a : 3010, 2950, 2880, 2240 (CN), 1300, 1230, 1197,1135,738, 692 cm^{-1}.

17a': 3008, 2950, 2880, 2235 (CN), 1292,1248, 1190, 862, 695, 670 cm^{-1}.

UV (Cyclohexan):

17a : λ = 293 (ε=10,9), 281 (13,1), 271 (sh, 10,8), 251 (8,3) nm.

17a': λ = 291 (ε=7,9), 278 (10,2), 251 (sh, 10,0).

MS:

17a, 17a' = analoge Spektren

m/e: 105 (M^+), 104 (M^+-H), 78 ($C_6H_6^+$), 65 ($C_5H_5^+$), 52 ($C_4H_4^+$), 39 ($C_3H_3^+$).

Massenfeinbestimmung:

17a : C_7H_7N ber. M^+ = 105,0578
gef. M^+ = 105,0570

17a': C_7H_7N ber. M^+ = 105,0578
gef. M^+ = 105,0568

Basische Äquilibrierung von endo-Bicyclo{2.1.1}hexen-5-carbonitril 17a

Vorversuche:
a: Mit Kaliumtertiärbutylat in Tetrahydrofuran
20 µl (0,2 mMol) des Nitrils 17a wurden in 1 ml Tetrahydrofuran gelöst und mit 50 mg (0,45 mMol, Überschuß) Kaliumtertiärbutylat zuerst 1 h im Eisbad und anschliessend 30 min bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde auf ein Gemisch von 10 ml Eiswasser und 10 ml Ether gegossen, die wäßrige Phase noch 2x mit je 5 ml Ether extrahiert und die vereinigten etherischen Phasen mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der größte Teil des Ethers über eine 20 cm Vigreux- Kolonne abdestilliert und der Rückstand gaschromatografisch analysiert:
Verhältnis 17a : 17a': 8:1
Bedingungen: Squalan K 35- Glaskapillarsäule
$T_{Injector}$ 90° C, T_{Ofen} 80° C, $T_{Detector}$ 150° C.
17a: t_R = 7,9 min, 17a' = 6,2 min.

b: Mit Kaliumtertiärbutylat in Dimethylsulfoxid
20 µl (0,2 mMol) des Nitrils 17a, gelöst in 1 ml Dimethylsulfoxid, wurden mit 50 mg Kaliumtertiärbutylat versetzt und wie oben weiterbehandelt:
Verhältnis 17a : 17a': 8:1

c: Mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran
Das Lithiumdiisopropylamid wurde nach der auf S.145 angegebenen Vorschrift aus 0,1 g (1 mMol) Diisopropylamin und 0,45 ml n-Butyllithiumlsg. (20% ig, 1 mMol) in 3 ml Tetrahydrofuran hergestellt.Die anschliessende basische Äquilibrierung von 20 µl (0,2 mMol) Nitril 17a geschah analog der angegebenen Vorschrift, wobei die Lösung bis auf 0° C erwärmt wurde.
Verhältnis 17a : 17a': 10:1

Präparativer Ansatz:
300 mg (2,9 mMol) des Nitrils 17a, gelöst in 5 ml Tetrahydro-

furan, wurden mit 300 mg (2,7 mMol) Kaliumtertiärbutylat versetzt und 20 min im Wasserbad bei 55° C gerührt. Dann wurde in 20 ml Eiswasser gegossen und die wäßrige Phase 3x mit je 5 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden 1x mit Wasser und 2x mit ges. Kochsalzlsg. gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether zum größten Teil über eine 20 cm Füllkörperkolonne abdestilliert. Der Rückstand (ca. 3 ml) wurde durch präparative Gaschromatografie (Bedingungen s. S.148) in die Nitrile 17a und 17a' getrennt.
Ausb.: 150 mg endo-Nitril 17a = 50%
40 mg exo-Nitril 17a' = 13,3%

Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten von 17a,17a' durch basische Äquilibrierung von 17a mit Kaliumtertiärbutylat.

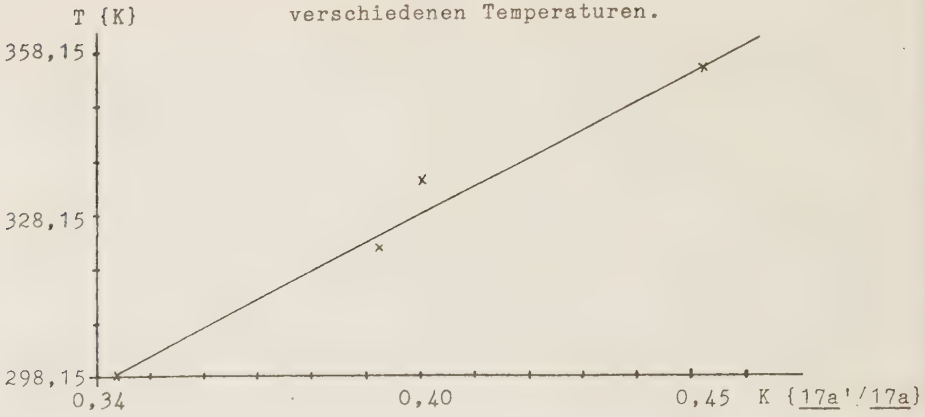
Die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses von 17a : 17a' wurde nach der bei den Vorversuchen unter a beschriebenen Vorschrift mit 5 µl Nitril 17a und 20 mg Kaliumtertiärbutylat in 300 µl Tetrahydrofuran im Wasserbad bei den unten aufgeführten Temperaturen durchgeführt.

Tabelle XXX
Basische Äquilibrierung von Nitril 17a bei verschiedenen Temperaturen.

T (K)	17a (%)	17a' (%)	K (17a'/17a)
298,15	74,4	25,6	0,3432
321,15	71,8	28,2	0,3928
333,15	71,3	28,7	0,4015
353,15	68,8	31,2	0,4535

$\Delta\Delta H = 1,03 \pm 0,10$ kcal/Mol
$\Delta\Delta S = 3,86 \pm 0,32$ cal $K^{-1}Mol^{-1}$ $r^2 = 0,979$
$\Delta\Delta G = 0,70$ kcal/Mol

Abb. 21: Basische Äquilibrierung von 17a bei verschiedenen Temperaturen.



Versuch einer katalytischen Ringöffnung des Nitrils 17a

a: Mit Palladium-Aktivkohle

10 µl des Nitrils 17a in 2 ml n-Hexan wurden mit einer Spatelspitze Palladium-Aktivkohle 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde die Lösung gaschromatografisch (s. S. 150) untersucht.

t {h}	17a {%}	1e + 1e' {%}
0	97,85	2,15
20	97,90	2,10

b:

10 µl 17a wurden wie oben 3 h bei 53° C gerührt, gleichzeitig wurde ein Blindversuch ohne Katalysator durchgeführt.

	17a {%}	1e + 1e' {%}
Ohne Katalysator:	97,92	2,08
Mit Katalysator:	97,93	2,07

c: Mit verschiedenen Katalysatoren

30 µl des Nitrils 17a wurden in 300 µl des angegebenen Lösungsmittels mit einer Spatelspitze des Katalysators unter den angegebenen Bedingungen im NMR- Röhrchen behandelt und anschliessend ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen.

Katalysator/Lösungsmittel	Bedingungen
1: $AgBF_4/CDCl_3$	12 h Raumtemp., 1 h 60° C
2: $BF_3.OEt_2/C_6D_6$	12 h Raumtemp., 1 h 80° C
3: $PdCl_2/CD_3COCD_3$	12 h Raumtemp., 1 h 50° C
4: $(PPh_3)_3RhCl/C_6D_6$	12 h Raumtemp., 1 h 80° C

In keinem Falle ließ sich eine Änderung des Spektrums des Ausgangsnitrils 17a feststellen.

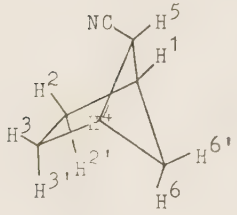
d :Thermolyse mit verschiedenen Katalysatoren/Lösungsmitteln (30 µl Nitril 17a in 300 µl Lösungsmittel, eine Spatelspitze Katalysator) 4 h bei T = 100° C (siedendes Wasser) im abgeschmolzenen NMR-Röhrchen. Analyse siehe unter a.

1: $PtCl_2/CD_3COCD_3$

17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e
13,09	20,64	66,26	76,3 : 23,8
2: Pd/C / n-Hexan			
9,17	20,13	70,70	77,8 : 22,2
3: $AgBF_4/C_6D_6$			
14,23	19,27	66,50	77,5 : 22,5
4: $(PPh_3)_3RhCl/C_6D_6$			
14,47	19,46	66,07	77,1 : 22,9
14,20	19,75	66,05	
5: ohne Katalysator/C_6D_6			
13,85	19,23	66,92	77,6 : 22,4
14,12	19,31	66,57	
6: Kontrolle mit Nitril 1e und $(PPh_3)_3RhCl$ in C_6D_6			
----	----	100,00	0 : 100.0

Katalytische Hydrierung des Nitrils 17a

50 µl (ca. 0,5 mMol) 17a, gelöst in 3 ml Cyclopentan, wurden mit einer Spatelspitze Platin-Aktivkohle versetzt und unter Rühren bis zum Ende der Wasserstoffaufnahme hydriert. (Verbrauch: 17 ml Wasserstoff > 0,5 mMol). Nach Beendigung der Hydrierung wurde vom Katalysator abgesaugt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Hochvak. kurzwegdestilliert (0,1 mm, Badtemp. bis 50° C). Ausb.: ca. 50 mg = 100%.



50

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):

δ = 0,98 (d, 1, 6-H), 1,50-2,00 (m, 5, 2,2',3,3',6'-H), 2,45 (m, 1, 5-H), 2,85 (m, 2, 1,4-H).

IR (CCl_4): 2970, 2870, 2220 (CN), 1297,1281,1189 cm^{-1}.

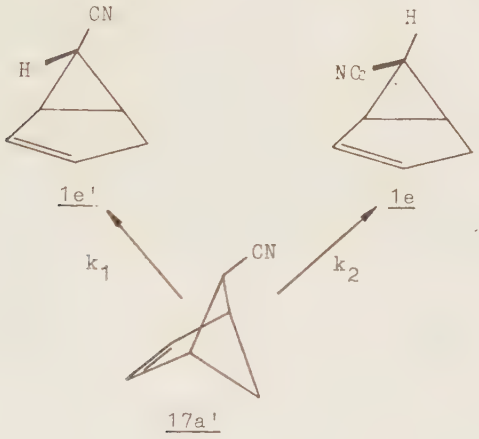
MS: m/e 107 (M^+, 1%), 106 (13), 80 (18), 79 (24), 67 (27), 41 (100), 39 (33).

Nach diesen Daten handelt es sich um das entsprechende hydrierte Nitril 50.

Thermolysen von endo-und exo-Bicyclo{2.1.1}hexen-5-carbonitril 17a und 17a' im statischen System.

Die Thermolysen wurden in der von am Lehrstuhl für Organische Chemie I vorhandenen Apparatur durchgeführt, die in der Publikation von Grimme, Roth et al[50] beschrieben wird.
Die einzelnen Thermolyseergebnisse sind im Anhang (S. 216) aufgeführt.

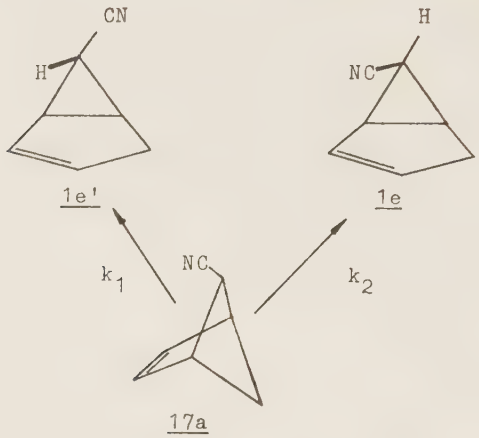
Kinetik der Thermolyse von Nitril 17a'



Gasphase, 10% ige Lösung in Benzol,
Temperaturbereich 343,64 - 384,84 K
GC-Bedingungen:
2 m Silicon DC 200, 3%, desaktiviert, Vordruck 1,9 bar
T_{Geweih} 85° C, $T_{Zuleitung}$ 85° C, $T_{Injector}$ 100° C, T_{Ofen} 75° C.
$T_{Detector}$ 200° C. 17a': t_R=380, 17a: t_R=580, 1e': t_R=710, 1e: t_R=850 sec.
Nach 40 sec Umschaltung der Trägergaszufuhr.

T {K}	k (k_1+ k_2) {s^{-1}}	k_1 {s^{-1}}	k_2 {s^{-1}}
343,64	$1,625 \times 10^{-5}$	$1,465 \times 10^{-5}$	$1,600 \times 10^{-6}$
353,24	$5,019 \times 10^{-5}$	$4,567 \times 10^{-5}$	$4,520 \times 10^{-6}$
362,81	$1,470 \times 10^{-4}$	$1,309 \times 10^{-4}$	$1,610 \times 10^{-5}$
377,83	$7,782 \times 10^{-4}$	$6,888 \times 10^{-4}$	$8,942 \times 10^{-5}$
384,84	$1,547 \times 10^{-3}$	$1,365 \times 10^{-3}$	$1,818 \times 10^{-4}$
r^2 =	0.9998	0,9999	0,988
E_a =	29,19±0,22	29,02±0,21	30.67±0,60 kcal/Mol.
A =	5,82±2,02	4,15±1,41	7,77±6,26 $\times 10^{13} s^{-1}$.

Kinetik der Thermolyse von Nitril 17a



Bedingungen wie vorher mit folgenden Änderungen:
Temperaturbereich 345,15 - 397,69 K
T_{Geweih} 90° C, $T_{Zuleitung}$ 90°C, T_{Ofen} 90° C.

T {K}	k (k_1+ k_2) {s^{-1}}	k_1 {s^{-1}}	k_2 {s^{-1}}	
345,15	$2{,}065 \times 10^{-6}$	$8{,}300 \times 10^{-7}$	$1{,}230 \times 10^{-6}$	
357,04	$9{,}556 \times 10^{-6}$	$3{,}840 \times 10^{-6}$	$5{,}720 \times 10^{-6}$	
372,94	$6{,}051 \times 10^{-5}$	$2{,}458 \times 10^{-5}$	$3{,}593 \times 10^{-5}$	
380,50	$1{,}463 \times 10^{-4}$	$5{,}755 \times 10^{-5}$	$8{,}275 \times 10^{5}$	
391,78	$4{,}501 \times 10^{-4}$	$1{,}841 \times 10^{-4}$	$2{,}660 \times 10^{-4}$	
391,80	$4{,}527 \times 10^{-4}$	$1{,}881 \times 10^{-4}$	2.647×10^{-4}	
397,69	$7{,}895 \times 10^{-4}$	$3{,}219 \times 10^{-3}$	$4{,}676 \times 10^{-4}$	
r^2 =	0,9999	0,99979	0,9999	
E_a =	30,91±0,10	31,04±0,12	30,83±0,09	kcal/Mol.
A =	8,13±1,99	3,81±0,66	4,20±0,56	$\times 10^{13} s^{-1}$.

Thermolyse von Nitril 17a bei verschiedenen Drucken.

(Apparatur wie vorstehend)
GC-Bedingungen:
Squalan K 35 - Glaskapillarsäule
T_{Geweih} 85° C, $T_{Zuleitung}$ 70°C, $T_{Injector}$ 90° C, T_{Ofen} 90° C, $T_{Detector}$ 130° C.
17a: t_R = 7,9 min, 1e': t_R = 10,4 min, 1e: t_R = 11,9 min.
Die verschiedenen Drucke wurden durch die Lösungsmittelmenge eingestellt.

1) T = 98,4° C, p = 0,9±0,2 Torr (7 µl 17a in 100 µl Pentan).

t (s)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e	
1000*	94,6	2,3	3,1	42,6	57,5
4700	77,0	8,5	14,5	37,0	63,0
6300	71,0	10,5	18,5	36,2	63,8
9100	59,9	14,6	25,5	36,4	63,6
10700	55,5	15,9	28,6	35,7	64,3

$k = 5,5 \times 10^{-5} s^{-1}$, 1e' : 1e = 36,3±0,5 : 63,7±0,5.

2) T = 98,3° C, p = 18,4 Torr (7 µl 17a in 2 ml Pentan)

4000*	82,8	7,5	9,7	43,6	56,4
6000	71,2	10,4	18,3	36,2	63,8
9100	60,6	14,3	25,1	36,3	63,7
11200	52,5	16,6	30,9	34,9	65,1
13200	47,2	18,8	34,0	35,6	64,4
20000	31,6	24,6	43,8	36,0	64,0

$k = 5,8 \times 10^{-5} s^{-1}$, 1e' : 1e = 35,8±0,6 : 64,2±0,6.
* Nullwert siehe 3)

3) T = 98,3° C, p = 36,7 Torr (7 µl 17a in 4 ml Pentan).

t (s)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e	
300	98,0	0,9	1,2	42,9	57,1
4000	79,9	7,5	12,6	37,3	62,7
6000	71,4	10,6	18,1	36,9	63,1
9100	61,8	15,2	23,0	39,8	60,2
11200	52,8	17,2	30,0	36,4	63,6
13200	47,7	19,2	33,1	36,7	63,3
63000	2,4	35,8	61,8	36,7	63,3

$k = 5,6 \times 10^{-5} s^{-1}$, 1e' : 1e = 37,0±1,3 : 63,0±1,3.

4) T = 98,3° C, p = 412,9 Torr (7 µl 17a in 40 ml Pentan).

200	91,9	5,0	3,1	61,7	38,3
7000	64,0	15,5	20,5	37,6	62,4
9100	56,8	18,3	24,9	37,9	62,1
11200	50,5	20,5	29,0	37,4	62,6
13200	45,0	22,4	32,6	37,1	62,9
17000	36,2	25,8	38,0	37,3	62,7

$k = 5,5 \times 10^{-5} s^{-1}$, 1e' : 1e = 37,5±0,3 : 62,5±0,3 (ohne den ersten Wert).

Alle Werte sind auf im Ausgangsmaterial vorhandenes 1e' und 1e korrigiert.

Thermolyse von Nitril 17a in Lösung.

a) Lösungsmittelabhängigkeit der Produktverteilung.

Bedingungen:
Eine 5% ige Lösung des Nitrils 17a im betreffenden Lösungsmittel wurde im Wasserbad auf die angegebene Temperatur erhitzt. In jeweils stündlichem Abstand wurde das Gemisch gaschromatografisch (Squalan K 35, Bedingungen wie vorher) untersucht.

1) Acetonitril, T = 94,6±0,2° C.

t (h)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e	
0	93,46	4,10	2,43	---	---
1	76,13 75,99	7,07 7,08	16,80 16,94	15,67	84,33
2	59,30 59,14	9,64 9,73	31,05 31,13	15,61	84,39
3	45,60 45,83	11,64 11,69	42,76 42,48	15,34	84,66
4	34,24 34,87	13,30 13,47	52,45 51,66	15,34	84,66

1e' : 1e = 15,49±0,17 × 84,51±0,17.

2) n-Hexan, T = 94,6±0,2° C.

0	93,47 93,63	4,37 4,28	2,16 2,09	---	---
1	77,53 77,19	7,67 7,58	14,80 15,23	20,37	79,63
2	62,75 63,23	10,63 10,38	26,62 26,39	20,22	79,78
3	51,09 50,08	12,79 13,01	36,11 36,91	19,95	80,05
4	38,90 39,28	15,14 15,96	45,96 45,76	19,68	80,32

1e' : 1e = 20,06±0,30 : 79,94±0,30.

3) Formamid, T = 94,5±0,3° C.

t (h)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e	
0	95,96	3,10	0,94	---	---
	95,18	3,60	1,22		
1	65,78	8,23	25,99		
	66,27	7,88	25,85	16,03	83,97
	68,00	7,41	24,59		
	66,66	8,39	24,95		
2	46,02	12,32	41,66		
	48,40	10,86	40,74	16,73	83,27
	46,63	10,96	42,40		
	47,29	11,70	41,00		
3	33,14	13,36	53,50	15,93	84,07
	33,30	13,20	53,50		
4	21,35	15,27	62,88		
	21,99	14,47	63,63	15,88	84,12
	21,76	15,40	62,84		

1e' : 1e = 16,14±0,40 : 83,86±0,40.(Die Bestimmung ist infolge starken Tailings, hervorgerufen durch das Formamid, ungenauer als die vorhergehenden)

b) Lösungsmittelabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten und der Produktverteilung.

Bedingungen:
12,5 µl 17a in 2,5 ml Lösungsmittel wurden in einer 5 ml Ampulle eingeschmolzen (bei der Thermolyse in Benzol wurden 2 µl 17a in 18 µl Benzol in einer 10 ml Ampulle unter Gasphasenbedingungen erhitzt) und im Ofen eines Gaschromatografen thermolysiert. Nach den angegebenen Zeiten wurde das Gemisch gaschromatografisch unter den vorher angegebenen Bedingungen analysiert.
$T_{allgemein}$: 95,0±0,2° C.

1) n-Hexan

t (h)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e'	:	1e
0	99,48 99,51	0,28 0,25	0,24 0,23	---		---
1	81,07 81,10	3,94 3,99	14,99 14,91	20,1		79,9
2	66,04 65,76	6,88 6,90	27,08 27,34	19,9		80,1
3	53,28 53,05	9,37 9,41	37,55 37,54	19,7		80,3
4	42,76 42,89	11,37 11,38	45,87 45,73	19,6		80,4

1e' : 1e = 19,8±0,2 :80,2±0,2, $k = 5,883 \times 10^{-5} \pm 0,067 \times 10^{-5}\ s^{-1}$

2) Aceton

*					
1	78,97 79,32	3,92 3,99	17,11 16,69	18,1	81,9
2	62,36 62,61	6,76 6,79	30,87 30,60	17,6	82,4
3	49,46 49,36	8,98 9,06	41,55 41,58	17,5	82,5
4	38,89 38,68	10,95 10,89	50,17 50,43	17,5	82,5

1e' : 1e = 17,7±0,3 : 82,3±0,3, $k = 6,525 \times 10^{-5} \pm 0,032 \times 10^{-5} s^{-1}$.

3) Acetonitril

*					
1	80,72 79,48	3,57 3,27	15,71 17,24	16,2	83,8
2	63,67 62,94	5,86 6,10	30,46 30,95	15,8	84,2
3	50,30 49,87	7,70 7,93	42,00 42,20	15,3	84,7
4	38,90 37,46	9,41 9,80	51,99 52,74	15,4	84,6

1e' : 1e = 15,7±0,4 : 84,3±0,4, $k = 6,625 \times 10^{-5} \pm 0,154 \times 10^{-5} s^{-1}$.

4) Benzol

t {h}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e	
*					
1	81,99 82,17	4,48 4,33	13,53 13,50	23,8	76,2
2	64,82 64,41	7,72 7,85	27,45 27,74	21,6	78,4
3	51,87 51,91	10,39 10,40	37,74 37,69	21,3	78,7
4	41,08 41,09	12,46 12,55	46,45 46,36	20,8	79,2

1e' : 1e = 21,9±1,3 : 78,1±1,3, $k = 6,188 \times 10^{-5} \pm 0,116 \times 10^{-5} s^{-1}$.

* Nullwerte siehe 1)

Thermolyse von Nitril 17a' in Lösung.

Die Thermolyse des Nitrils 17a' wurde in grundsätzlich gleicher Weise wie die des Nitrils 17a vorgenommen (17a': t_R = 4,8 min).

1) Benzol, T = 79,9±0° C, c = 4%.

t {h}	17a' {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e	
0	92,47 92,47	4,59 4,57	2,94 2,96	---	---
1	59,68 61,27 61,87	32,41 29,10 28,79	7,91 9,63 9,33	78,86	21,14
2	40,36 41,04	45,85 45,64	13,79 13,32	79,52	20,48
3	26,11 26,27	57,11 57,23	16,78 16,51	79,34	20,66
4	17,18 17,46	65,00 65,49	17,81 17,04	80,74	19,26

1e' : 1e = 79,6±0,8 : 20,4±0,8, $k = 1,164 \times 10^{-4} \pm 8,33 \times 10^{-7} s^{-1}$.

2) Acetonitril, T = 80,3±0,5° C, c = 0,5%.

t (h)	17a' (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e	
0	95,42	3,07	1,51	---	---
	95,87	2,39	1,74		
1	66,97	25,32	7,72		
	69,66	24,28	6,06	80,19	19,81
	67,67	24,85	7,48		
2	36,75	44,19	19,05		
	43,26	42,95	13,79	76,76	23,24
	48,07	42,97	8,96		
3	28,21	54,31	17,49		
	23,88	55,65	20,47	73,28	26,72
	25,01	51,89	23,09		
	25,64	54,13	20,23		
4	18,13	61,09	26,78		
	16,78	68,48	14,73	75,25	24,74
	13,06	63,08	23,86		
	15,58	62,85	21,57		

1e' : 1e = 76,4±2,9 : 24,6±2,9, $k = 1{,}274 \times 10^{-4} \pm 4{,}70 \times 10^{-6}\ s^{-1}$.
(Infolge starken Tailings, hervorgerufen durch das polare Lösungsmittel, ist diese Thermolyse ungenauer als die vorhergehenden)

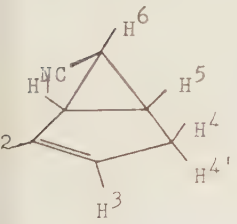
Hochdruckthermolyse des Nitrils 17a

Die Beschreibung der Versuchsanordnung sowie der Durchführung findet man bei Bartmann[76].
Eine 10%ige Lösung des Nitrils 17a in Toluol wurde in die Teflonhülse eingebracht und in den Autoklaven gegeben. Der Druck des Autoklaven wurde langsam auf 3000 bar erhöht und anschliessend in den auf 95°C vorgeheizten Ofen eines Gaschromatografen gebracht und 120 min thermolysiert, eine Probe der Lösung wurde zur Untersuchung des Normaldruckwertes in einem verschließbaren Glasgefäß mitthermolysiert. Nach dem Aufheizen betrug der Druck im Autoklaven 3500 bar. Nach beendeter Reaktion wurde der Autoklav abgekühlt und die Proben direkt im Gaschromatografen unter den beschriebenen Bedingungen analysiert.

Ergebnisse:

	17a (%)	1e' (%)	1e (%)
t = 0 h	99,5	0,3	0,2
t = 2 h			
1 bar	63,8	7,7	28,5
3,5 kbar	62,3	8,0	29,7
	62,9	7,8	29,3

endo-und exo-Bicyclo{3.1.0}hexen-6-carbonitril 1e und 1e'



1e

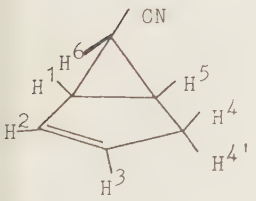
^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 0,70 (t, 1, 6-H), 2,25 (m, 1, 5-H),
2,50 (m, 2, 4,4'-H), 2,74 (m, 1, 1-H),
5,58 (m, 1, 3-H), 5,92 (m, 1, 2-H).

IR (in Substanz):
3063, 2915, 2840, 2240 (CN), 1787, 1595, 1432, 1350, 1290, 1170, 1025, 1000, 922, 825, 777, 710 cm^{-1}.

UV (n-Hexan):
$\lambda_{Max.}$ 274 nm (ε = 5)

MS:
m/e = 105 (M^+, 80%), 104 (M^+-H, 100%), 78 ($C_6H_6^+$, 98 %), 65 ($C_5H_5^+$, 61%), 52 ($C_4H_4^+$, 39%), 51 (37%), 39 ($C_3H_3^+$, 53%).

Massenfeinbestimmung:
C_7H_7N ber. M^+ = 105,0578
gef. M^+ = 105,0564



1e'

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 1,70 (t, 1, 6-H), 1,50 (m, 2, 4,4'-H),
2,10 (q, 1, 5-H), 3,75 (dd, 1, 1-H),
5,82 (m, 2, 2,3-H).

IR (in Substanz):
3060, 3035, 2905, 2835, 2230 (CN), 1595, 1432, 1362, 1342, 1030, 963, 920, 900, 800, 761, 749, 730, 701 cm^{-1}.

UV (n-Hexan):
$\lambda_{Max.}$ 256 nm (ε = 8)

MS:
m/e = 105 (M^+, 72%), 104 (M^+-H, 90%), 78 ($C_6H_6^+$, 100%),
65 ($C_5H_5^+$, 52%), 52 ($C_4H_4^+$, 38%), 51 (38%), 39 ($C_3H_3^+$, 57%).

Massenfeinbestimmung:
C_7H_7N ber. M^+ = 105,0578
gef. M^+ = 105,0572

Katalytische Hydrierung des Nitrils 1e

a) In Cyclopentan mit Platin-Aktivkohle bei Raumtemperatur
0,0745 g des Nitrils 1e (0,7 mMol) mit einer Spatelspitze des Katalysators in 2 ml Cyclopentan wurden in einer Hydrierungsapparatur bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme gerührt. Der Wasserstoffverbrauch betrug 16 ml = 1 Mol.
Die GC-Analyse des Reaktionsgemisches (1,83 m Squalan 5% auf Chromosorp, $T_{Injector}$ 110° C, T_{Ofen} 100° C, $T_{Detector}$ 150° C). zeigte einen Peak mit t_R = 9,7 min.
b) In Cyclopentan mit Palladium-Aktivkohle
0,14 g 1e (1,3 mMol) wurden wie oben in 3 ml Cyclopentan bei 40° C (Wasserbad) hydriert. Die Wasserstoffaufnahme betrug in diesem Falle 28 ml = 1 Mol. Auch hierbei war nur ein Reaktionsprodukt entstanden.
c) In Methanol mit Palladium- Aktivkohle
0,0745 g 1e (0,7 mMol) wurden wie unter a) in 2 ml Methanol hydriert. Der Wasserstoffverbrauch betrug diesmal 19,5 ml > 1 Mol. Die GC-Analyse zeigte neben dem Hauptprodukt mit t_R = 9,7 min zwei weitere, nicht vollständig getrennte Peaks mit t_R = 9,2 bzw. 10,1 min, deren Gesamtmenge 5% nicht überstieg.
d) In Methanol mit Platin-Aktivkohle
0,1 g 1e (0,95 mMol) wurden wie unter c) hydriert. Wasserstoffaufnahme = 27ml > 100%. Die GC-Analyse zeigte das gleiche Ergebnis wie c).

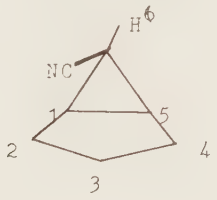
Zur Identifizierung des Reaktionsproduktes wurde das Reaktionsgemisch, wie es nach a) oder b) erhalten wurde, vom Katalysator abgesaugt, dasLösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand i. Hochvak. (0,1 mm, Badtemp. bis 50° C)kurzwegdestilliert.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = 1,15 - 1,50 (m, 1, 6-H), 1,65 - 2,20 (m, 8, 1-5-H).

IR (CCl_4):
3040, 2980, 2930, 2870, 2230 (CN), 1473, 1450, 1379, 1332, 973, 800, 743 cm^{-1}.

MS:
m/e = 107 (M^+, 14%), 106 (M^+-H, 18%), 92 (M^+-CH_3, 5%), 79 ($C_6H_7^+$, 22%), 67 (38%), 52 (17%), 41 ($C_3H_5^+$, 100%), 39 ($C_3H_3^+$, 30%).

Nach diesen Daten handelt es sich um das vollständig hydrierte Nitril 51.



51

Thermolyse von Nitril 1e im Strömungssystem.
Identifizierung der Reaktionsprodukte.

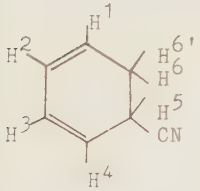
a) 200 µl des Nitrils 1e wurden bei Normaldruck durch ein auf 290° C aufgeheiztes Quarzrohr mittels eines Argon-Stromes (3 Blasen/sec) destilliert. Unter diesen Bedingungen trat nur Epimerisierung in das Nitril 1e' auf, wie der Vergleich der Retentionszeiten mit authentischen Proben zeigte.
GC-Bedingungen:
1,83 m Silicon DC 200 10% auf Chromosorp
$T_{Injector}$ 120° C, T_{Ofen} 100° C, $T_{Detector}$ 150° C.
1e': t_R = 11,7 min, 1e: t_R = 15,7 min.

b) 200 µl 1e wurden wie oben bei 300° C destilliert.
Die GC-Analyse zeigte neben den Peaks der Nitrile 1e' und 1e einen zusätzlichen Peak mit einer kürzeren Retentionszeit (t_R = 9,7 min) in geringer Menge (< 5%) auf, der auf einer Squalan-Glaskapillarsäule unter den oben genannten Bedingungen in zwei Peaks getrennt wird. (t_R = 5,6 und 6,7 min)

c) 200 µl 1e wurden wie oben bei 440° C destilliert.
Es trat ein zusätzlicher Peak mit einer Retentionszeit von t_R = 14 min auf, der bei dieser Temperatur zum Hauptprodukt wird.
(9,7 min = 10,2%, 14 min = 89,3%, 11,7 min = 0,5%)
Die gleichen Versuche, im Vakuum von 0,005 Torr durchgeführt, ergaben gleiche Ergebnisse, wenn auch hier die Reaktionstemperaturen um ca. 100° C höher lagen.

Die Durchführung der bei c) beschriebenen Thermolyse mit 1 ml Nitril 1e und anschließende gaschromatografische Trennung auf einer 5 m Silicon DC 200 10% auf Chromosorp - Säule (T_{Ofen} = 100° C) erlaubte die Trennung der Reaktionsprodukte. Die Retentionszeiten lagen bei t_R = 28 bzw. 35 min für die Peaks, die auf der analytischen Säule bei 9,7 bzw 14 min erschienen.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum des ersten Peaks zeigte das Vorliegen eines Gemisches; ein Bestandteil wurde durch Vergleich mit authentischem Material als Benzonitril identifiziert (δ = 7,55 in $CDCl_3$).

Das zweite Produkt konnte auf einer 3 m Silicon DC 710 10% auf Chromosorp – Säule vom Benzonitril getrennt werden und erwies sich auf Grund seines spektroskopischen Verhaltens als 5-Cyano-cyclohexadien-1,3 48.



48

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 2,50 (d,d,d, 2, 6,6'-H), $J_{6,6'}$ = 4,4 Hz,
$J_{1,6}$ = 2 Hz.
3,42 (d,d,t, 1, 5-H) $J_{5,6}$ = 9,6 Hz,
$J_{4,5}$ = 4,4 Hz,
$J_{3,5}$ = 2 Hz.
5,73 (m, 1, 4-H), 5,88 (m, 1, 1-H),
6,10 (m, 2, 2,3-H).

IR ($CDCl_3$):
3050, 2950, 2880, 2830, 2240 (CN), 1700, 1425, 1403, 1360 cm^{-1}.

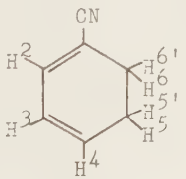
Das Hauptprodukt bei 440° C zeigte folgende Spektren:

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 2,40 (m, 4, 5,5',6,6'-H), 6,05 (m, 1, 4-H), 6,15 (m, 1, 3-H), 6,65 (m, 1, 2-H).

IR (CCl_4):
3050, 2950, 2880, 2830, 2210 (CN), 1560, 1432 cm^{-1}.

MS:
m/e 105 (M^+, 100%), 104 (M^+-1, 27), 79 (77), 78 (48), 66 (21), 65 (14), 53 (15), 52 (26), 51 (24), 50 (14), 39 (18).

Nach diesen Daten wurde dem Produkt die Konstitution eines 1-Cyano-cyclohexadien-1,3 49 zugeordnet.



49

Thermolysen von endo-und exo-Bicyclo{3,1,0}hexen-6-carbonitril 1e und 1e' im statischen System.

Die Thermolysen der Nitrile 1e und 1e' wurde in der gleichen Apparatur wie die der Nitrile 17a und 17a' durchgeführt (s.S.46)

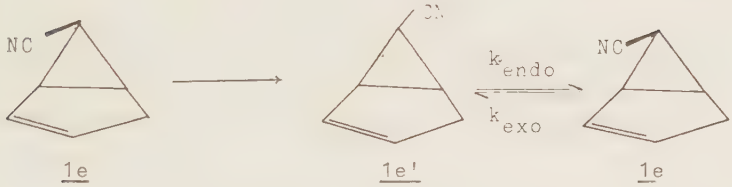
Kinetik der Thermolyse von Nitril 1e'

1e' 1e 1e'

Gasphase, 10% ige Lösung in n-Octan/Tetrachlorkohlenstoff (50/50v/v
Temperaturbereich 489,35 - 541,75 K
GC-Bedingungen:
Marlophen 814 K 35-Glaskapillarsäule
T_{Geweih}: 100° C, $T_{Zuleitung}$ 100° C, $T_{Injector}$ 140° C, T_{Ofen} 130° C,
$T_{Detector}$ 150° C.
1e': t_R = 390 sec , 1e: t_R = 460 sec.

T {K}	k_{exo} {s^{-1}}	k_{endo} {s^{-1}}	K {1e/1e'}
489,35	$4,556 \times 10^{-5}$	$5,541 \times 10^{-5}$	0,82232
499,65	$1,095 \times 10^{-4}$	$1,342 \times 10^{-4}$	0,81563
511,65	$2,996 \times 10^{-4}$	$3,711 \times 10^{-4}$	0,80734
521,75	$6,075 \times 10^{-4}$	$7,339 \times 10^{-4}$	0,82782
533,25	$1,461 \times 10^{-3}$	$1,804 \times 10^{-3}$	0,80991
541,75	$2,469 \times 10^{-3}$	$3,113 \times 10^{-3}$	0,79308
r^2 =	0,9995	0,9994	
Ea =	40,29±0,46	40,53±0,48	kcal/Mol.
A =	4,64±2,63	7,23±4,32	$\times 10^{13} s^{-1}$.

Kinetik der Thermolyse von Nitril 1e



1e 1e' 1e

Bedingungen:
siehe Nitril 1e'
Temperaturbereich 489,35 - 541,65 K

T {K}	$k_{exo}\{s^{-1}\}$	$k_{endo}\{s^{-1}\}$	K {1e'/1e}
489,35	$4{,}210 \times 10^{-5}$	$5{,}273 \times 10^{-5}$	1,25245
499,65	$1{,}015 \times 10^{-4}$	$1{,}260 \times 10^{-4}$	1,24115
511,25	$2{,}458 \times 10^{-4}$	$3{,}086 \times 10^{-4}$	1,25555
520,65	$4{,}846 \times 10^{-4}$	$6{,}164 \times 10^{-4}$	1,27195
532,65	$1{,}302 \times 10^{-3}$	$1{,}638 \times 10^{-3}$	1,25772
541,65	$2{,}204 \times 10^{-3}$	$2{,}825 \times 10^{-3}$	1,28180
r^2 =	0,9992	0,9995	
E_a =	40,12±0,56	40,35±0,47	kcal/Mol.
A =	3,51±2,54	5,56±3,25	$\times 10^{13} s^{-1}$.

Die einzelnen Thermolyseergebnisse sind im Anhang (S. 227) wiedergegeben.

Photolysen von 1e, 1e', 17a, 17a'.

Allgemeine Bedingungen:
Quecksilber-Niederdrucklampe, Quarzapparatur unter Argon-Durchleitung (Quarzschacht, die Substanz befand sich in einem Quarzröhrchen mit Gaseinleitungsrohr), Wasserkühlung.

1) 17a'
a) 7 µl 17a' in 1,4 ml Hexan/Benzol (4/1 v/v).
b) 20 µl 17a' in 4,0 ml "

GC-Bedingungen:
2 m Silicon DC 200 5% auf Chromosorp
$T_{Injector}$ 100° C, T_{Ofen} 90° C, $T_{Detector}$ 150° C.
17a' t_R = 9 min, 17a t_R = 12,2 min, 1e' t_R = 17,5 min,
1e t_R = 20,6 min.

2) 17a
50 µl 17a in 10 ml Hexan/Benzol

GC-Bedingungen:
wie 1)

3) 1e'
50 µl 1e' in 10 ml Hexan/Benzol

GC-Bedingungen:
wie 1)

4) 1e
100 µl 1e in 20 ml Hexan/Benzol

GC-Bedingungen:
2 m UCON CB 550X auf Chromosorp
$T_{Injector}$ 150° C, T_{Ofen} 130° C, $T_{Detector}$ 150° C.
1e t_R = 11,2 min, 1e' t_R = 14,9 min.

5) 1e
25 µl 1e in 5 ml n-Hexan

GC-Bedingungen:
siehe 4)

Alle Photolyseergebnisse sind im Anhang von S. 235-241 zusammengefaßt.

Photolysen von 1e, 1e', 17a, 17a' in der Karussel-Apparatur.

Allgemeine Bedingungen:
Je 22,8 mg der oben genannten Nitrile wurden in 5 ml Hexan/Benzol (4/1 v/v) in vier(vorher durch Photolyse von 1e getesteten) Quarzröhrchen in einer Quarzapparatur mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe bei Raumtemperatur (Wasserkühlung) gleichzeitig belichtet. Während der Photolyse befanden sich die Proben unter einer Argon-Atmosphäre. Nach den angegebenen Zeiten wurden die Proben gaschromatografisch untersucht.
GC-Bedingungen:
Squalan K 35-Glaskapillarsäule
$T_{Injector}$ 80° C, T_{Ofen} 70° C, $T_{Detector}$ 150° C.
17a t_R = 7,5min, 17a' t_R = 6,8 min, 1e t_R = 11,7 min,
1e t_R = 10,4 min.
Die einzelnen Photolyseergebnisse sind im Anhang (S. 242) zusammengefaßt.

Photolyse von 1e und 1e' in der Karusselapparatur

Je 50 µl 1e und 1e' gelöst in 10 ml Hexan/Benzol (4/1 v/v) wurden unter den vorstehend genannten Bedingungen photolysiert und analysiert.
Photolysedaten:

	1e'		1e	
t {min}	1e' {%}	1e {%}	1e' {%}	1e {%}
0	100	0	0	100
60	97,3 97,6	2,7 2,4	5,5 4,9	94,5 95,1
120	95,0	5,0	8,2	91,8
180	92,5	7,5	11,3	88,7
240	90,4	9,6	17,3 14,6	82,7 85,4
360	85,6	14,4	18,8	81,2
600	80,6	19,4	25,3	74,7
840	77,1	22,9	30,4	69,6
1200	71,9	28,1	33,7	66,3
1560	70,4	29,6	36,5	63,5
2040	66,8	33,2	38,5	61,5
2520	67,8	32,2	41,9	58,1
3000	65,4	34,6	42,9	57,1
3480	65,0	35,0	42,8	57,2

Photolyse von 17a ohne Sensibilisator

1) 50 µl 17a, gelöst in 10 ml n-Hexan, wurden unter den vorher genannten Bedingungen photolysiert und analysiert.
Photolysedaten:

t (min)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e
0	91,7	4,0	4,3	48,2 : 51,8
60	91,3	4,7	4,0	54,0 : 46,0
120	93,2	4,4	2,3	65,7 : 34,3
180	90,9	5,3	3,8	58,2 : 41,8
300	90,5	6,3	3,2	66,3 : 33,7
480	88,8	7,2	4,0	64,3 : 35,7
1500	81,6 80,7	11,3 11,6	7,1 7,3	61,4 : 38,6
2340	78,9 78,1	12,4 13,2	8,7 8,7	59,5 : 40,5
3360	73,7 73,0	15,7 16,5	10,6 10,5	60,4 : 39,6
4800	68,0 68,0	18,4 19,0	13,7 13,0	58,3 : 41,7

2) 5 µl 17a, gelöst in 1 ml n-Hexan, wurden wie oben photolysiert:
Photolysedaten:

0	98,7	0,8	0,5	61,5 : 38,5
60	95,5	2,8	2,0	58,3 : 41,7
120	94,6	3,5	1,9	64,8 : 35,2
240	93,1 92,8	4,3 4,4	2,6 2,7	62,2 : 37,8

3) Bedingungen wie unter 2), jedoch mit Quecksilber-Hochdrucklampe.
Photolysedaten:

t {min}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	NB* {%}	1e' : 1e	
0	98,8	0,4	0,8	---	33,3	66,7
60	95,3	3,0	1,8	---	62,5	37,5
180	91,5	5,1	3,4	---	60,0	40,0
360	86,7	7,1	5,3	0,9	57,3	42,7
600	82,1	9,4	7,4	1,1	56,0	44,0
1800	49,0	24,6	18,0	8,4	57,7	42,3
3300	28,7 28,7	30,9 30,4	26,6 27,1	14,8 13,8	53,0 52,9	47,0 47,1
4500	17,2	33,2	30,9	18,7	51,8	48,2

* Summe der Nebenprodukte mit Retentionszeiten von 14; 15,7; 16,1 min; nicht identifiziert.

Photolyse von 17a' ohne Sensibilisator

Bedingungen wie oben.
Photolysedaten:

t {min}	17a' {%}	17a*{%}	1e' {%}	1e {%}	NB**{%}	1e' : 1e	
0	95,3	3,7	0,7	0,3	---	/	
60	92,5	4,2	2,3	0,8	0,3	74,2	25,8
180	87,9	4,2	3,8	3,1	1,1	55,1	44,9
360	86,0	3,6	4,8	3,8	1,7	55,8	44,2
600	83,7	2,9	6,0	4,9	2,5	55,0	45,0
1800	45,0	2,4	22,2	15,7	14,8	58,6	41,4
4500	9,1 9,0	7,1 7,4	32,9 32,7	24,1 23,4	26,8 27,4	57,7 58,3	42,3 41,7

* Im Ausgangsmaterial als Verunreinigung enthalten.
** Nebenprodukte wie oben.

Belichtung von 17a mit verschiedenen Quenchern.

Je 25 mg = 25 µl 17a, gelöst in 5 ml n-Hexan, wurden in der Karusselapparatur mit dem betreffenden Quencher mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe und Quarzschacht belichtet.
Der Versuch mit Sauerstoff wurde aus apparativen Gründen separat durchgeführt.
Die analytischen Bedingungen waren wie vorstehend.

1) ohne Quencher.
Photolysedaten:

t (min)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	NB* (%)	1e' : 1e
0	98,8	0,4	0,8	---	/
60	95,5	2,6	1,9	---	57,8 42,2
120	87,2	6,1	4,7	1,9	56,5 43,5
180	84,5	8,0	5,2	2,3	60,6 39,4
	81,6	8,4	6,0	3,9	58,3 41,7
300	78,5	9,8	7,3	4,3	57,3 42,7
420	66,7	14,5	10,7	8,0	57,5 42,5
	66,8	14,4	11,0	7,8	56,7 43,3

* Nebenprodukte wie vorstehend.

2) mit 25 mg Piperylen.

0	98,8	0,4	0,8	---	/	
30	97,1	1,0	0,6	1,3	62,5	37,5
60	95,7	1,6	1,1	1,7	59,3	40,7
90	92,4	4,3	1,7	1,6	71,7	28,3
120	93,4	3,1	2,1	1,5	59,6	40,4
180	90,9	4,4	3,0	1,7	59,5	40,5
	91,2	4,3	3,0	1,6	58,9	41,1
240	87,8	6,1	4,6	1,6	57,0	43,0
300	84,4	8,2	6,4	1,0	56,2	43,8
420	78,4	11,7	8,7	1,2	57,4	42,6
	78,1	11,7	8,8	1,5	57,1	42,9

3) mit Sauerstoff (es wurde ein Sauerstoffstrom von ca. 3 Blasen/sec unter einem leichten Überdruck durch die Lösung geleitet).

Photolysedaten:

t (min)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	NB* (%)	1e' : 1e
0	98,8	0,4	0,8	---	/
30	86,9	6,2	4,3	2,6	59,0 41,0
60	78,2	10,4	6,9	4,5	60,1 39,9
90	74,7	11,0	8,3	6,0	57,0 43,0
120	72,6	12,0	9,1	6,3	56,9 43,1
180	68,3 68,9	13,4 13,5	10,6 10,4	7,7 7,3	55,8 44,2 56,5 43,5
240	69,5	12,9	10,0	7,6	56,3 43,7
300	52,5	19,1	15,8	12,6	54,7 45,3
420	44,3 42,5	22,4 22,6	18,2 19,1	15,1 15,8	55,2 44,8 54,2 45,8

* Nebenprodukte wie vorstehend.

Photolyse von 17a in Gegenwart von Piperylen, Einfluß der Piperylenkonzentration.

Eine Lösung von 30 µl = 30 mg 17a in 8 ml n-Hexan wurde, verteilt auf 4 Quarzröhrchen, in Gegenwart von verschiedenen Mengen Piperylen wie vorstehend belichtet und analysiert.

Photolyseergebnisse:

1) ohne Piperylen.

0	97,5	1,8	0,7	---	/	
60	89,9	5,9	4,2	---	53,9	46,1
120	83,8 83,9	9,8 9,8	6,4 6,3	---	59,1	40,9
240	76,4	14,1	9,5	---	58,3	41,7

1) Fortsetzung.

t {h}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e	
600	63,5 63,6	21,4 21,4	15,1 15,0	57,7	42,3
1980	40,6 40,6	33,7 33,7	25,7 25,8	56,0	44,0

2) mit 3,6 mg Piperylen

60	96,8	2,3	0,9	/	
120	96,0 95,7	2,8 2,6	1,2 1,7	/	
240	94,5	3,4	2,1	/	
600	90,3 90,0	5,7 5,9	4,0 4,1	54,4	45,6
1980	76,3 76,6	13,2 13,0	10,5 10,5	53,6	46,4

3) mit 6,1 mg Piperylen

60	96,9	2,1	1,0	/	
120	96,3 95,9	2,4 2,7	1,3 1,4	/	
240	94,7	3,2	2,1	/	
600	90,3 89,8	5,5 5,8	4,2 4,4	51,7	48,3
1980	70,6 70,5	15,5 15,5	13,9 14,0	50,8	49,2

4) mit 13,1 mg Piperylen

60	97,0	2,2	0,8	/	
120	96,8 96,8	2,2 2,2	1,0 1,0	/	
240	96,9	2,3	0,8	/	
600	94,3 93,8	3,3 3,7	2,3 2,6	/	
1980	77,8 78,1	10,8 10,6	11,4 11,2	45,6	54,4

Photolyse von 1e mit verschiedenen Sensibilisatoren.

Je 50 µl = 50 mg 1e, gelöst in 10 ml n-Hexan, wurden in der Karusselapparatur mit dem betreffenden Sensibilisator mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe in einer Quarzapparatur belichtet.Die analytischen Bedingungen waren wie vorstehend.

1) ohne Sensibilisator.
Photolysedaten:

t {min}	1e' {%}	1e {%}
0	0	100
60	0,9	99,1
180	1,7	98,3
480	2,4	97,6
2580	4,6 4,7	95,4 95,3

2) mit 50 mg Benzophenon.

240	3,2	96,8
480	7,5	92,5

3) wie 2), jedoch mit 350 nm-Filter.

60	0,7	99,3
480	1,2	98,8
540	1,4	98,6
1140	1,7	98,3*

* Bildung von Nebenprodukten mit Retentionszeiten von 4,7 und 4,8 min.

4) mit 40 mg Aceton.

t {min}	1e' {%}	1e {%}
0	0	100
120	38,4	61,6
240	40,6	59,4
480	40,5	59,5
1380	40,5	59,5
3660	---	---*

* Nach dieser Belichtungszeit ließ sich kein 1e' und 1e gaschromatografisch mehr nachweisen, es waren jedoch keine anderen Reaktionsprodukte nachweisbar.

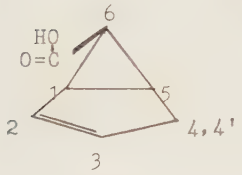
endo-Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbaldehyd 32 (33)[38]

Zu einer intensiv gerührten Suspension von 106 g (1 Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat und 74 g (0,8 Mol) Norbornadien in 490 ml Methylenchlorid wurden 75 g (0,405 Mol) einer 41 %igen (bzw. die entsprechende Menge Säure anderer Konzentration) Peressigsäure zugetropft. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Eisbades unterhalb 20° C gehalten; die Reaktion ist nur schwach exotherm. Nach beendetem Eintropfen wurde noch 2 h nachgerührt. Man ließ über Nacht bei Raumtemperatur stehen, filtrierte vom entstandenen Natriumacetat ab, zog das Methylenchlorid am Rotationsverdampfer ab und destillierte den Rückstand im Vakuum. Nach einem Vorlauf von nicht umgesetztem Norbornadien folgte bei Kp_{70} 78-81° C der Aldehyd. Ausbeute: 21,1 g (59,9% bezogen auf Peressigsäure) (Lit.: Ausb. 28,24 g)

endo-Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonsäure 34[38]

23 g (0,21 Mol) des obigen Aldehyd-Enolethergemisches 32-33 wurden mit 140 g (0,82 Mol) Silbernitrat, 180 ml Ethanol und 280 ml Wasser verrührt. Unter starkem Rühren tropfte man nun eine Lösung von 70 g (1,75 Mol) Natriumhydroxid in 450 ml Wasser zu, wobei sich die Lösung etwas erwärmte. Nach beendeter Zugabe wurde 2 h bei einer Badtemperatur von 40° C nachgerührt, dann vom Silber abgesaugt und das Filtrat am Rotationsverdampfer so weit eingeengt, bis der Alkohol restlos entfernt war. Die Lösung wurde nun mit Ether ausgeschüttelt, um neutrale Nebenprodukte zu entfernen und die wäßrige Lösung dann unter Eiswasserkühlung mit konzentrierter Salzsäure angesäuert. Die als Öl ausgefallene Säure wurde durch Ausschütteln mit 7x 100 ml Ether extrahiert, die vereinigten Etherphasen mit Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Absaugen des Magnesiumsulfates wurde die Lösung

mit Aktivkohle entfärbt und dann der Ether i.Vak. am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand, eine halbkristalline Masse, wurde direkt in das Ephedrinsalz überführt.
Ausbeute aus zwei Ansätzen mit insgesamt 102 g Aldehyd:
58,7 g Rohsäure (49,8%).
Fp.: 89° C (Chloroform)
(Lit.: Ausb. 70%, Fp.: 90-91° C[38])



34

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = 11,86 (s, 1, OH), 5,82 (s, 2, 2,3-H), 2,80 (m, 3, 4,4',1-H), 1,90 (m, 2, 5,6-H).

IR (CCl_4):
3060, 3030, 2930, 2890 (OH), 1695 (CO), 1437, 1350, 1328, 1282, 1218, 1163 cm^{-1}.

Antipodentrennung der razemischen Säure 34 mit Ephedrin.

Die oben erhaltenen 58,7 g (0,47 Mol) der razemischen Rohsäure 34 wurden in 400 ml Essigester in der Siedehitze gelöst und bei dieser Temperatur mit 78,8 g (0,47 Mol) l-Ephedrin versetzt. Es wurde so lange erhitzt, bis sich alles gelöst hatte. Das sich beim Erkalten ausscheidende Ephedrinsalz der Säure 34 wurde abgesaugt und bis zur Konstanz des Drehwinkels aus Essigester umkristallisiert (13x).
$\{\alpha\}^{20}_{578,5}$ +140,3° ($CHCl_3$, c = 1,05).
Das so erhaltene Ephedrinsalz (24 g) wurde in 250 ml Chloroform gelöst und die Lösung 3x mit je 30 ml 10% iger Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrig-alkalischen Extrakte wurden im Eisbad unter Rühren mit festem Natriumhydrogensulfat angesäuert. Die saure wäßrige Phase wurde 4x mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt und die Etherphasen nach dem

Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer bis zur Trockenheit eingeengt.
Ausbeute: 10,2 g optisch aktive Säure 1e
α_D^{25} +310,3° (EtOH, c = 1,1), Fp.: 91° C.
(Lit.: $\{\alpha\}_D^{25}$ +425° für 100% optische Reinheit[57])
Die Bestimmung der optischen Reinheit der Säure erfolgte über den Methylester:
200 mg (1,6 mMol) der optisch aktiven Säure 34 wurden in 5 ml Ether gelöst und mit einer etherischen Diazomethanlösung, hergestellt aus 330 mg Nitrosomethylharnstoff nach der bekannten Vorschrift[77], bis zur bleibenden Gelbfärbung versetzt. Nach Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand i. Hochvak. (0,1 mm, Badtemp. bis 100° C) destilliert.
Der so erhaltene Ester wurde im NMR-Röhrchen so lange mit Eu-Optishift II versetzt, bis eine Trennung der beiden enantiomeren Methylgruppen der Esterfunktion im ^{1}H-NMR-Spektrum erfolgte. Zur Kontrolle wurde der gleiche Versuch mit dem razemischen Ester durchgeführt (siehe Abb. 4a-c).
Die beiden Methylgruppen standen nach Integration des ^{1}H-NMR-Spektrums im Verhältnis 14,57 : 85,43 und nach Berechnung aus Höhe x Halbwertsbreite im Verhältnis von 12,46 x 87,54, was eine optische Reinheit von a) 70,86 und b) 75,11% für den Ester und damit auch für die Säure 34 ergab.
(Aus dem Literaturwert von +425° für 100%ige optische Reinheit ergab sich eine optische Reinheit von 74,4%).

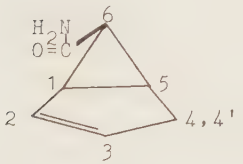
optisch aktives endo-Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonylchlorid 35

5 g (40,3 mMol) der optisch aktiven Säure 34, gelöst in 30 ml absolutem Methylenchlorid, wurden mit 7,5 g (63 mMol, Überschuß) Thionylchlorid bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Methylenchlorid und der Überschuß Thionylchlorid i.Vak. am Rotationsverdampfer

entfernt und der Rückstand i.Hochvak. (0,1 mm, Badtemp. bis 100° C) kurzwegdestilliert.
Ausb.: 5,2 g (90,5%).

Optisch aktives endo-Bicyclo[3.1.0]hex-2-en-6-carbonamid 36

5,2 g (36,5 mMol) des oben erhaltenen Säurechlorids 35 wurden in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid gelöst (das Säurechlorid ist im Gegensatz zum exo-Produkt sehr hydrolyseempfindlich) und unter Eiskühlung gasförmiges, über Kaliumhydroxid getrocknetes Ammoniak bis zur Sättigung eingeleitet. Danach wurde noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt, der Ammoniumchlorid-Niederschlag abgesaugt und gut mit Methylenchlorid ausgewaschen. Die Methylenchloridlösung des Amids wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingeengt und der Rückstand i.Vak.über Phosphorpentoxid getrocknet.
Ausbeute: 3,3 g (74%).



36

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = 5,8 (m, breit, 4, NH_2,2,3-H), 2,7 (m, 2, 4,4'-H), 2,35 (m, 1, 1-H), 1,85 (m, 2, 5,6-H).

IR (CCl_4):
3540, 3500, 3480 (NH), 3060, 2910, 2840, 2240, 1785, 1685 (CO), 1575, 1430, 1360, 1260 cm^{-1}.

Der abgesaugte Ammoniumchlorid-Niederschlag wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert, dabei fielen weiße Flocken der Säure 35 aus, die vermutlich durch Hydrolyse aus dem Säurechlorid entstanden war. Diese wurde ausgeethert und die Etherlösung nach Waschen mit Wasser und ges. Kochsalzlösung und Trocknen über Magnesiumsulfat am Rotationsverdampfer eingedampft. Es wurden so 0,85 g Säure 35 (17%) zurückgewonnen.

Optisch aktives endo-Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-carbonitril 1e

3,3 g (26,8 mMol) des optisch aktiven Amids 36 wurden in 24,4 ml Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 5,04 g p-Tosylchlorid (26,5 mMol) in 8 ml Pyridin versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die nun braun gefärbte Lösung wurde mit 70 ml abs. Ether versetzt, 10 min gerührt und die ausgefallene p-Toluolsulfonsäure abgesaugt und mit abs. Ether gründlich nachgewaschen. Die vereinigten Etherlösungen wurden solange mit verdünnter, eiskalter Salzsäure gewaschen, bis die wäßrige Phase schwach sauer blieb. Nach Waschen mit Wasser und ges. Kochsalzlösung und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand kurzwegdestilliert (0,5 mm, Badtemperatur bis 80° C).
Ausbeute: 2,7 g (100%).
α_D^{27} +447,8°; α_{578}^{27} +470,1°; α_{546}^{27} +544,2° (in Substanz).
GC-Reinheit: 98,8%.
Die spektroskopischen Daten stimmen mit dem razemischen Nitril 1e überein.

Basische Äquilibrierung des optisch aktiven Nitrils 1e

Zu 1,25 g (12,5 mMol) frisch über Calciumhydrid destilliertem Diisopropylamin in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran wurden bei -80° C unter Rühren und unter einer Argonatmosphäre 8,5 ml einer 15%igen n-Butyllithiumlösung in Hexan (Merck) zugegeben. Dann ließ man auf Raumtemperatur auftauen und kühlte erneut auf -80° C ab.
200 mg (1,9 mMol) des optisch aktiven Nitrils 1e wurden dann mit einer Spritze zugegeben und das Gemisch langsam auf -40° C erwärmt. Ab -50° C färbte sich die Lösung unter Bildung des Carbanions grün. Bei -40° C wurde 30 min gerührt, dann 5 ml Wasser zugegeben und auf 0° C aufgetaut. Die Lösung wurde in 50 ml Ether gegossen, die wäßr. Phase abgetrennt und 1x mit 20 ml Ether extrahiert. Die vereinigten etherischen Lösungen wurden mit Wasser, verdünnter eiskalter Salzsäure bis zur

Neutralität , wieder mit Wasser und zum Schluß mit ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Eindampfen am Rotationsverdampfer wurde der Rückstand gaschromatografisch in die optisch aktiven Nitrile 1e und 1e' getrennt.

Das Isomerenverhältnis 1e' : 1e betrug in diesem Falle 30,6 : 69,4.

Bei einer zweiten Äquilibrierung mit der halben Ausgangsmenge betrug das Verhältnis 1e' : 1e = 21,0 : 79,0.

Die gaschromatografische Trennung der beiden Nitrile 1e' und 1e wurde mit einer 2 m DEGS 10% auf Chromosorp-Säule durchgeführt. Bedingungen: $T_{Injector}$ 170° C, T_{Ofen} 100° C, $T_{Detector}$ 170° C.

1e': t_R = 9 min, 1e: t_R = 15 min.

Die Ausbeute aus den beiden Ansätzen an Nitril 1e' betrug 25 mg. Von beiden Nitrilen wurde anschließend der Drehwinkel gemessen, die gefundenen Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

Tabelle XXXI

Basische Äquilibrierung von optisch aktivem 1e.

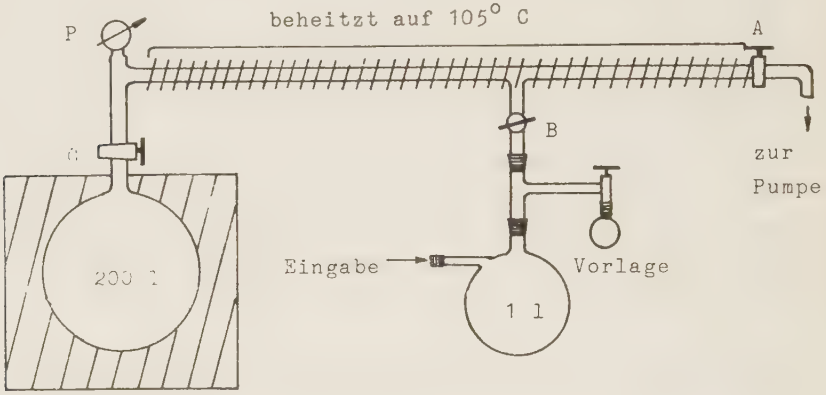
	α_D^{27}	α_{578}^{27}	α_{546}^{27}	GC-Reinheit	rel. opt. R.
1e (Ausgangsprodukt)	+447,8	+470,1	+544,2	98,8	100
1e (zurückgewonnen)	+441,6	+463,7	+536,3	98,8	98,6
1e'	+213,8	+224,2	+260,2	98,8	(100)

(Alle Werte sind in Substanz gemessen worden).

Thermolyse des optisch aktiven Nitrils 1e im statischen System.

Beschreibung der Versuchsdurchführung:
(siehe dazu Abb.22)

Abbildung 22 Thermolyseapparatur



Vor Eingabe der Substanz wurde das System durch eine Öldiffusionspumpe evakuiert, dann wurde das Ventil A geschlossen und und in den mit einem Fön beheizten Eingabekolben 2 ml einer 10%igen Lösung des Nitrils 1e in p-Xylol durch ein Septum eingespritzt. Von diesem Zeitpunkt an wurde die Zeit gemessen. Bis zum vollständigen Verdampfen der Substanz im Eingabekolben wurden ca. 300 sec. gebraucht; dann wurden Ventil B und zum Schluß Ventil C geschlossen. Die Substanz befand sich nun im thermostatisierten Thermolysekolben, dessen Temperatur vorgegeben und über ein Thermoelement kontrolliert wurde; die Temperaturschwankungen waren nicht größer als ±0,2° C.
Nach Ablauf der Thermolysezeit wurde bei geschlossenem C und geöffnetem A und B evakuiert, dann Ventil A geschlossen und der Eingabekolben mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Nun wurde Ventil C geöffnet, die Zeit gemessen, ebenfalls die Zeit

bis zum vollständigen Auskondensieren (die von Versuch zu Versuch schwankte). Danach wurde Ventil B geschlossen und die Substanz aus dem Eingabekolben mit einem Fön in die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage umkondensiert.
Vom Kondensat wurde jeweils ein Gaschromatogramm angefertigt, um das Verhältnis 1e : 1e' zu bestimmen.
Die beiden epimeren Nitrile wurden unter den bei der basischen Äquilibrierung (S. 186) angegebenen Bedingungen getrennt und anschließend der Drehwinkel und gaschromatografisch die Reinheit bestimmt.
Sämtliche Thermolyseergebnisse sind in Tabelle XIV (S. 58) wiedergegeben.
Mit steigender Reaktionsdauer und -temperatur nahm die Menge der Nebenprodukte zu. Diese konnten, wie die spätere Reinheitsüberprüfung zeigte, unter den obigen GC-Bedingungen nicht mehr vollständig vom Nitril 1e' getrennt werden. In diesen Fällen wurde das Produktgemisch auf einer 3 m DC 710 10% auf Chromosorp-Säule getrennt.
Bedingungen:
$T_{Injektor}$ 180° C, T_{Ofen} 165° C, $T_{Detector}$ 180° C.
Retentionszeiten: Benzonitril + 48 : t_R = 12 min

1e'	13,5-14 min
49	15,5 min
1e	18,5-19 min.

Thermolyse des optisch aktiven Nitrils 1e im Strömungssystem.

1 ml des optisch aktiven Nitrils 1e wurde bei einem Druck von 0,002 Torr mittels eines Argon-Stromes (ca. 3 Blasen/sec) durch ein auf 600° C beheiztes Quarzrohr geleitet. Das Kondensat wurde wie oben gaschromatografisch getrennt und der Drehwinkel und die gaschromatografische Reinheit bestimmt. In diesem Falle konnte wegen der großen Menge an Nebenprodukten das Nitril 1e' nicht rein erhalten werden.
Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle XIV wiedergegeben.

Photolyse des optisch aktiven Nitrils 1e.

Die Photolyse des Nitrils 1e wurde in der schon beschriebenen Karusselapparatur durchgeführt. 200 µl des Nitrils 1e, gelöst in 40 ml n-Hexan-Benzol (4 : 1 v/v), wurden in 5 Probenröhrchen mit einer Quecksilber-Niederdrucklampe in einer Quarzapparatur belichtet.
Photolyseergebnisse:

t (h)	1e' (%)*	1e (%)*
3	10,1	89,9
6	16,4	83,6
12	21,9	78,1
20	26,2	73,8
28	30,3	69,7
36	33,8	66,2
44	33,6	66,4

* Mittelwert aus 5 Proben.

Nach 44 h wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand auf einer DEGS-Säule unter den beschriebenen Bedingungen getrennt und der Drehwinkel und die GC- Reinheit gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle XXIII (S. 94) aufgeführt.

Δ^3-Cyclopentenol-tetrahydropyranylether 39 [42]

65,8 g (0,78 Mol) Δ^3-Cyclopentenol und 67,8 g (0,81 Mol) Dihydropyran wurden auf 0° C abgekühlt und 5 Tropfen Phosphoroxytrichlorid zugegeben. Die Mischung wurde im Eisbad 1 h und 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei darauf zu achten ist, daß die Temperatur beim Aufwärmen auf Raumtemperatur durch die plötzlich anspringende exotherme Reaktion nicht zu hoch steigt; sie kann aber leicht durch kurzzeitiges Kühlen im Eisbad auf Raumtemperatur gehalten werden. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit 10%iger Kalilauge geschüttelt mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Destillation im Hochvakuum gab nach einem beträchtlichen Vorlauf von im Ausgangsmaterial enthaltenem Dicyclopentadien den Ether vom $Kp._{1,2}$ 65-70° C.
Ausbeute aus zwei Ansätzen mit 117 g Cyclopentenol: 170 g 39 = 72,8%
(Lit.: Ausb.: quant., $Kp._1$ 120° C.) [42]

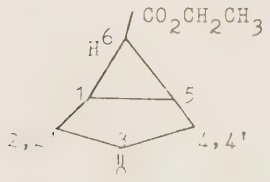
6-exo-Carbethoxybicyclo[3.1.0]hexan-3-ol 40 (vgl. mit Lit. 42)

Eine Mischung von 26,54 g (0,16 Mol) des obigen THP-Ethers 39 und 3 g Kupferpulver wurde im Ölbad auf 95-100° C (Badtemp.) erhitzt. Unter heftigem Rühren mittels eines Magnetrührers wurden bei dieser Temp. 97 g (0,85 Mol) Diazoessigsäureethylester innerhalb 4 h zugetropft. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung wurde abgekühlt, mit Ether verdünnt und durch Celit filtriert. Das nach dem Abdestillieren des Ethers zurückbleibende rote Öl wurde nun in Abänderung der Originalvorschrift direkt destilliert, um alles Leichtflüchtige (Malein- und Fumarsäureethylester) zu entfernen. Es wurde bis zu einem Kp. 120° C/0,5 Torr destilliert, dann der Rückstand in 500 ml Methanol aufgenommen, mit 1 g Oxalsäure versetzt und 1 h unter Rückfluß gekocht. Das Methanol wurde dann am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Der Rückstand wurde in 250 ml Ether aufgenommen, mit Natriumcarbonat- und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und

der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Der den Alkohol enthaltende Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert.
$Kp._{0,1}$ ~120° C.
Ausbeute aus zwei Ansätzen, destilliert bis $Kp._{0,1}$ 120° C : 50,5 g = 93% (unrein). Gemisch aus 3-endo-und 3-exo-OH (ca. 50 : 50).

6-exo- Carbethoxybicyclo{3.1.0}hexan-3-on 41

1) 8,5 g (50 mMol) des obigen Rohalkohols 39 wurden in 50 ml Ether gelöst und eine Lösung von 10,0 g Natriumdichromat (33,7 mMol) und 7,5 ml konz. Schwefelsäure in 48 ml Wasser unter Eiskühlung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die etherische Phase wurde dann abgetrennt und die wäßrige Phase 3x mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen wurden 2x mit Wasser, 3x mit 5%iger Sodalsg., 2x mit Wasser und 2x mit ges. Kochsalzlsg. gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und dann der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum fraktioniert.
$Kp._{0,1}$ ~83° C.
2) 13,5 Alkohol 39 in 75 ml Ether wurden wie oben mit einer Chromsäurelsg. aus 15 g Natriumdichromat, 11 ml konz. Schwefelsäure und 75 ml Wasser oxidiert.
Ausbeute aus 1) und 2) : 11,3 g (90%ig) = 10,17 g (100%ig) = 38,3% über 3 Stufen.
(Lit.:-Ausb.: 23,3% über 3 Stufen, Fp.: 59-60° C.)[42]



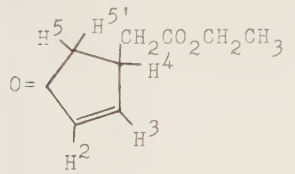
41

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = 1,25 (t, 4, $CH_2\underline{CH_3}$, 6-H), 2,05 (m, 2, 1,5-H), 2,32 (s, 2, 2,4 -H), 2,50 (m, 2,2',4"-H), 4,10 (q, 2, $\underline{CH_2}CH_3$).

IR (CCl_4):
2980, 1750, 1720 (CO), 1405, 1310, 1260, 1245, 1170 cm^{-1}.

Versuch einer Darstellung von 2,2,4,4-Tetradeutero-6-exo-carbethoxybicyclo[3.1.0]hexan-3-on 42

Eine Probe des undeuterierten Ketons 41, wurde in Deuteriumoxid suspendiert und mit einem Körnchen Kaliumcarbonat versetzt. Die Suspension wurde über Nacht gerührt und dann mit Chloroform-d_1 ausgeschüttelt. Von dieser Probe wurde ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen. Durch das Auftreten von Protonenabsorptionen im olefinischen Bereich zeigte sich, daß die Reaktion einen anderen Verlauf, als erwartet, genommen hatte.
Auch ein Versuch unter Phasentransferbedingungen (Deuteriumoxid/Chloroform-d_1/Trimethylbenzylammoniumchlorid/41) ergab kein anderes Ergebnis.
Ein Versuch, durch saure Katalyse einen H-D-Austausch zu erreichen (41 in Tetrahydrofuran-Deuteriumoxid mit Schwefelsäure-d_2 4 Tage gerührt) ergab nach Aufarbeitung durch Ausethern, Auswaschen mit Deuteriumoxid und anschließender ^{1}H-NMR-Analyse keine Reaktion.
Zur Untersuchung des ungewöhnlichen Reaktionsverlaufs beim basisch katalysierten Austausch wurde die Reaktion mit Kaliumcarbonat unter protischen Bedingungen (Wasser) durchgeführt und die Substanz anschließend spektroskopisch untersucht:



44

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 1,29 (t, 3, $CH_2C\underline{H}_3$), 2,10 (dd, 1, 5-H), 2,58 (m, 3, $C\underline{H}_2CO$, 5'-H), 3,40 (m, 1, 4-H), 4,18 (q, 2, $C\underline{H}_2CH_3$), 6,22 (dd, 1, 3-H), 7,68 (dd, 1, 2-H).

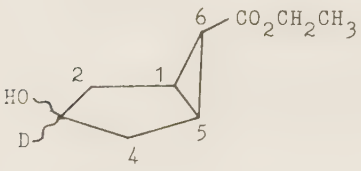
IR (in Substanz):
2980, 1730 (CO), 1405, 1368, 1338, 1265, 1174, 1020 cm^{-1}.

MS: m/e 169 (M^++1, 12%), 168 (M^+, 83) 123 (41), 122 (44), 99 (13 . 96 (11), 95 (100), 94 (51), 81 (25), 67 (41), 66 (15), 53 (25).
Die spektroskopischen Daten sprechen für die Struktur 44

3-Deutero-3-hydroxy-6-exo-carbethoxybicyclo{3.1.0}hexan 45

1 g (6 mMol) des entsprechenden Ketoesters 41, gelöst in 3 ml abs. Methanol-d_1, wurden im Eisbad unter Rühren langsam mit 0,08 g (2 mMol) Natriumbordeuterid versetzt. Nach 2 h Rühren im Eisbad wurde mit Salzsäure-d neutralisiert, das Methanol und ein Teil des Wassers am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum abgezogen, die ausgefallene Borsäure abgesaugt, gut mit Ether ausgewaschen und das Filtrat 2x mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Der Etherextrakt wurde mit eiskalter, ges. Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers zeigte eine ^{1}H-NMR-Analyse des Rückstands, das die Reaktion im gewünschten Sinne verlaufen war (Gemisch aus 3-endo-und 3-exo-Hydroxy).

7,2 g Ester 41 in 25 ml Methanol-d_1 wurden wie oben mit 0,6 g Natriumbordeuterid reduziert :
Ausbeute: 7,1 g = 97,7%, nicht destilliert.



45

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = 1,25 (t, 3, $CH_2C\underline{H}_3$), 1,95 (m, 7, 1-6-H), 3,2 (s, 1, O$\underline{H}$), 4,1 (q, 2, $C\underline{H}_2CH_3$).

IR (in Substanz):
3500 (OH), 2970, 2930, 1720 (CO), 1410, 1320, 1260, 1180, 1160 cm

Dehydratisierung des Alkohols 45

a) 3,5 g (20 mMol) des Alkohols 45, 5 ml Benzol und 1,1 g (7,7 mMol) Phosphorpentoxid wurden 1 h auf 95° C (Badtemperatur) erhitzt. Das Benzol wurde anschließend am Rotationsverdampfer bei Raum-

temperatur abgezogen und aus dem rotbraunen, viskosen Rückstand das Olefin im Hochvakuum (0,1 Torr, Badtemp. bis 140° C) herausdestilliert.

b) 3,6 g 45 wurden wie oben dehydratisiert.
Ausbeute aus beiden Reaktionen: 5,6 g = 88% Rohprodukt (ca.50%ig).

c) 4 g 45 wurden wie oben mit 1,26 g Phosphorpentoxid in 5,5 ml Benzol dehydratisiert.
Ausbeute: 2,1 g = 59% (nach Redestillation, es blieb viel hochsiedendes Produkt zurück) 46.

Synthese des Olefins 46 aus dem Alkohol 45 über das Bromid 47

3-Deutero-3-brom-6-exo-carbethoxybicyclo{3.1.0}hexan 47

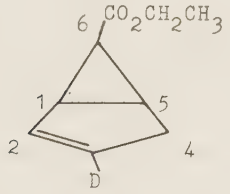
a) Zu einer gerührten Lösung von 1,72 g (10 mMol) des Alkohols 45 in 20 ml absolutem Ether und 6,63 g Tetrabrommethan (20 mMol) wurden 5,25 g (20 mMol) Triphenylphosphin in kleinen Portionen zugefügt. Die Lösung färbte sich, nachdem etwa die Hälfte des Triphenylphosphins zugegeben wurde, gelb und erwärmte sich. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wurde noch 45 min. unter Rückfluß erhitzt, danach mit Ether auf 50 ml aufgefüllt und 30 min. gerührt. Dasausgefallene Triphenylphosphinoxid wurde abgesaugt und mehrmals mit Ether nachgewaschen. Der nach dem Abdestillieren des Ethers hinterbleibende Rückstand wurde im Hochvakuum destilliert(0,1 Torr, Badtemperatur bis 150° C)

b) 9,18 g (53 mMol) 45 wurden wie oben mit 35,4 g (0,11Mol) Tetrabrommethan und 28,0 g (0,11 Mol) Triphenylphosphin behandelt:
Ausbeute: 8,0 g = 63,7%.

3-Deutero-6-exo-carbethoxybicyclo{3.1.0}hex-2-en 46

8 g (34 mMol) des obigen Bromids 47 und 6,36 g (51 mMol, 50% Überschuß) 1,5-Diazabicyclo{4.3.0}non-1-en (DBN) wurden 1 h im Wasserbad auf 100° C erhitzt. Das nun feste Reaktionsprodukt (DBN-Hydrobromid) wurde in Wasser gelöst und mehrmals ausge-

ethert. Die Etherphase wurde mit Wasser, verdünnter Salzsäure bis zur Entfernung des überschüssigen DBN und wiederum mit Wasser gewaschen. Nach Waschen mit gesättigter Kochsalzlösung und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. (0,1 Torr, Badtemperatur bis 90° C).
Ausbeute: 3,8 g = 73,2%
Das Olefin 46 war nach ^{1}H-NMR-Analyse bedeutend reiner als das durch Dehydratisierung aus dem Alkohol 45 hergestellte Produkt. (ca. 80%ig).



46

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = 0,85 (t, 1, 6-H), 1,20 (t, 2, $CH_2\underline{CH_3}$), 1,90-2,70 (m, 4, 1,4,4',5-H), 4,05 (q, 2, $\underline{CH_2}CH_3$), 5,90 (q, 1, 2-H).

IR (in Substanz):
3050, 2990, 2900, 2830, 2240, 1700 (CO), 1495, 1480, 1295, 1260, 1160, 1045 cm^{-1}.

Verseifung des Esters.

5,6 g (36,6 mMol) des obigen Esters 46 (Rohprodukt) wurden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 6,2 g (90 mMol, 80%ig) Kaliumhydroxid in 35 ml Wasser versetzt. Es wurde über Nacht gerührt, dann mit Eiswasser verdünnt und ausgeethert.Die wäßrige, basische Lösung wurde mit Natriumhydrogensulfat angesäuert, 5x mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt, die Etherlösung mit gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Ethers am Rotationsverdampfer blieben 3,9 g Rohsäure = 85,3% als halbfeste Masse zurück.

3-Deuterobicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-exo-carbonylchlorid

3,9 g (31,2 mMol) der obigen Rohsäure wurden in 30 ml absolutem

Methylenchlorid gelöst, mit 7,4 g (62 mMol, Überschuß) Thionylchlorid versetzt und bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde am Rotationsverdampfer im Wasserstrahlvakuum alles bei Raumtemperatur Flüchtige abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum destilliert.
$Kp._{0,05}$ 40-50° C.
Ausbeute: 3,3g = 73,7%.

3-Deuterobicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-exo-carbonamid

3,3 g (23 mMol) des obigen Säurechlorids, gelöst in 30 ml abs. Methylenchlorid, wurden unter Eiskühlung und Rühren mit gasförmigem, über Kaliumhydroxid getrocknetem Ammoniak gesättigt. Anschließend wurde noch 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt, vom Ammoniumchlorid abgesaugt und gut mit Aceton nachgewaschen. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.
Ausbeute: 2,36 g = 82,8%.

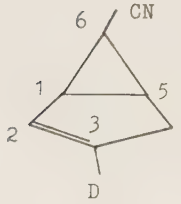
3-Deuterobicyclo{3.1.0}hex-2-en-6-exo-carbonitril 1e'-3-d

A) 2,36 g (19 mMol) des entsprechenden Amids wurden in 30 ml abs. Methylenchlorid und mit 5 g (ca.40 mMol) Thionylchlorid versetzt. Die Mischung wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung unter Rückfluß erhitzt (ca. 3 h). Danach wurden das Methylenchlorid und überschüssiges Thionylchlorid im Wasserstrahlvakuum bei Raumtemperatur am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 0,05 Torr und einer Badtemperatur bis 100° C ging nur wenig (ca. 200 mg) unreines Nitril über und im Destillationskolben blieb eine große Menge Teer zurück.
Ging man von umkristallisiertem Nitril aus, war die Ausbeute etwas besser, erreichte aber im günstigsten Falle nur 50%.

B) Zu einer Lösung von 550 mg (4,4 mMol) Amid in 4 ml abs. Pyridin wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 840 mg (4,4 mMol) p-Tosyl-

chlorid in 1,2 ml abs. Pyridin gegeben und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung färbte sich dabei immer dunkler. Danach wurde mit 15 ml wasserfreiem Ether verdünnt, dabei fiel ein bald kristallisierendes Öl aus (p-Toluolsulfonsäure). Es wurde 15 min. gerührt, dann abgesaugt und 2x mit je 15 ml Ether nachgewaschen. Die vereinigten Etherextrakte wurden solange mit verdünnter, eiskalter Salzsäure gewaschen, bis die wäßrige Phase leicht sauer blieb. Nach dem Trocknen der Etherphase über Magnesiumsulfat wurde der Ether abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum kurzwegdestilliert (0,5 Torr, Badtemperatur bis 80° C).
Ausbeute: 350 mg = 74,5%
In einem zweiten Ansatz mit 1,4 g (11,2 mMol) Amid in 10 ml Pyridin umgesetzt mit 2,14 g (11,2 mMol) p-Tosylchlorid in 3 ml Pyridin wurden 1,0 g = 83,6% Nitril 1e'-3-d erhalten.

Zur Reinigung wurde das Nitril gaschromatografisch von Verunreinigungen getrennt.
GC-Bedingungen:
2 m DEGS 10% auf Chromosorp-Säule,
$T_{Injector}$ 120° C, T_{Ofen} 100° C, $T_{Detector}$ 130° C.
Retentionszeiten: t_R Verunreinigung: 17,5 min.
t_R 1e'-3-d: 28 min.



1e'-3-d

^{2}H-NMR (CCl_4, 90 MHz): 13.812.098 Hz.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$,250 MHz):
δ = 0,51 (t, 1, 6-H), 2,05 (m, 1, 5-H), 2,31 (m, 2, 4,4'-H), 2,51 (dd, 1, 1-H), 5,80 (t, 1, 2-H).

IR (in Substanz):
3060, 2910, 2840, 2235 (CN), 1430, 1315, 1289, 1168, 1069, 1000, 970, 945, 889, 860, 815, 798 cm^{-1}.

Bestimmung des Deuteriumgehaltes:
Aus dem Verhältnis des M^+-Peaks des deuterierten und undeuterierten Nitrils von 105 : 106 ergab sich ein Deuterierungsgrad von 83,60%.

Thermolyse des deuterierten Nitrils 1e'-3-d im statischen System.

Die Thermolyse und anschließende gaschromatografische Trennung der Nitrile 1e'-3-d und 1e-3-d geschah analog der des optisch aktiven Nitrils 1e (s. S. 188).
Die anschließende Auswertung wurde über das ^{2}H-NMR-Spektrum durchgeführt.
Für 1e wurde das Verhältnis von 3-D zu 5-D aus dem Verhältnis der Absorptionen bei:
13.812.098 Hz (3-D) zu
13.812.053 Hz (5-D) bestimmt, für 1e' analog aus dem Verhältnis von
13.812.102 Hz (3-D) zu
13.812.054 Hz (5-D).
Die Daten für die einzelnen Thermolysen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

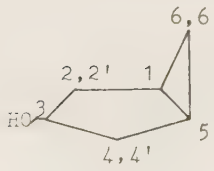
Tabelle XXXII Thermolyse von 1e'-3-d

T (K)	t (h)	1e' : 1e	NB* (%)	3-d- : 5-d-1e'	3-d- : 5-d-1e	GC-Reinh. 1e'	GC-Reinh. 1e
551,25	3,25	60,3 39,7	68,9	0,972 0,028 0,965 0,035	0,954 0,046** 0,956 0,044 0,933 0,067***	96,2	96,4
553,55	1,80	60,7 39,3	55,5	100 0	100 0	93,1	96,9
521,35	24,0	----------****		----- -----	0,974 0,026	----	95,5

* : Nebenprodukte (Benzonitril, Cyclohexadiene)
** : 21,16 KG-^{2}H-NMR
*** : FT-^{2}H-NMR
****: eine Auswertung war wegen der großen Menge an Nebenprodukten nicht möglich, aus diesem Grund konnte auch 1e' nicht abgetrennt

Bicyclo{3.1.0}hexan-3-ol [78]

Darstellung des Zink-Kupfer- Paares:
24,8 g Zinkpulver wurden nacheinander mit folgenden Lösungen behandelt: 1) 4x mit 20 ml 3%iger Salzsäure, 2) 3x mit 25 ml destilliertem Wasser, 3) 2x mit 40 ml 2%iger Kupfersulfatlösung und 4) 3x mit 50 ml destilliertem Wasser. Das wasserfeuchte Produkt wurde in den Reaktionskolben überführt und trockengesaugt (erst im Wasserstrahl-, dann im Ölpumpenvakuum).
Zum trockenen Zink-Kupfer-Paar gab man 60 ml absoluten Ether und tropfte dann eine Mischug von 53,4 g (0,2 Mol) Methylenjodid und 8,4 g (0,1 Mol) Δ^3-Cyclopentenol und anschließend noch 40 ml abs. Ether zu. Ungefähr 8 min. nach beendeter Zugabe trat eine exotherme Reaktion ein, die einige min. anhielt; danach erhitzte man noch 1 h unter Rückfluß. Nach beendeter Reaktion wurde die Suspension abfiltriert und der Rückstand 3x mit abs. Ether nachgewaschen. Der Ether wurde vorsichtig (Badtemperatur bis 80° C) abdestilliert und die zurückbleibende gelbe Lösung mit etwas Pentan und anschließend mit 100 ml Wasser versetzt. Unter leicht exothermer Reaktion bildete sich ein weißer Niederschlag. Es wurde noch Wasser und Pentan zugefügt und wiederum abgesaugt. Nach mehrmaligem Waschen mit Pentan und Ether wurde die Pentanlösung im Scheidetrichter abgetrennt und die wäßrige Phase 4x mit einer Ether-Pentanmischung (1:1) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden nach Waschen mit Natriumthiosulfatlösung und Trocknen über Magnesiumsulfat destilliert.
Kp. des Alkohols: Kp_{15} 60-65° C, Kp_{17} 63-69° C.
Die Ausbeute schwankte je nach Ansatz zwischen 29 und 78%.



^{1}H-NMR (CCl_4):
δ = 0,5 (m, 2, 6,6'-H), 1,2 (m, 2, 1,5-H), 1,85 (m, 4, 2,2',4,4'-H), 3,5 (s, 1, O<u>H</u>), 4,3 (t, 1, 3-H).

IR (CCl_4):
3620, 3450 (breit, OH), 3015, 2920, 1430, 1280, 1225, 1100, 1045, 952 cm^{-1}.

Versuch einer Synthese von 3-Brombicyclo{3.1.0}hexan.

A) 0,45 g des entsprechenden Alkohols (5 mMol) und 3,32 g (10 mMol) Tetrabromkohlenstoff wurden mit 2,63 g (10 mMol) Triphenylphosphin in 10 ml Ether 1 h bei Raumtemperatur gerührt und anschliessend 45 min. unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden 25 ml Ether zugegeben und noch 30 min. gerührt. Das ausgefallene Triphenylphosphinoxid wurde abgesaugt und mehrmals mit Ether nachgewaschen. Der nach Abdestillieren des Ethers hinterbleibende Rückstand wurde im Hochvakuum kurzwegdestilliert (0,1 Torr, Badtemperatur bis 100° C). Wegen der geringen Ausbeute (ca. 20 µl) eines nicht einheitlichen Produkts wurde dieser Weg nicht weiterverfolgt und das Produkt auch nicht weiter identifiziert.

B) 0,245 g (2,5 mMol) des Alkohols wurden mit 60 µl Pyridin in 3 ml Ether gelöst, dazu wurden unter Eis-Kochsalzkühlung 0,1 ml Phosphortribromid in 0,75 ml Ether langsam zugetropft. Es wurde 3 h bei -15° C und 3 h bei Raumtemperatur gerührt, auf ein Gemisch von Eis und Natriumcarbonat gegossen und anschließend ausgeethert. Nach Waschen der Etherlösung mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung und Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wie oben destilliert. Auch hier war die Ausbeute an flüchtigen Produkten zu gering, um das gewünschte Produkt in ausreichender Menge zu synthetisieren.

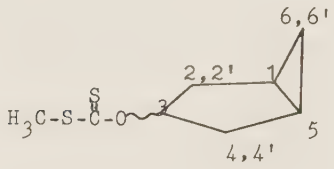
Bicyclo{3.1.0}hex-2-en 70

Da die in der Literatur beschriebenen Wege zum Olefin 62 durch Carbenaddition an Cyclopentadien-1,3 nur zu niedrigen Ausbeuten führen[79], wurde folgender Syntheseweg bestritten:

1) Bicyclo{3.1.0}hexan-3-ol-xanthogenat.[64]

5,6 g (50 mMol) Bicyclo{3.1.0}hexan-3-ol, gelöst in 40 ml trokkenem Ether, wurden mit 1,42 g (62 mMol) Natrium (fein zerteilt,

Überschuß) 3 Tage gerührt, dabei entstand eine Suspension des Natriumsalzes. Nach dieser Zeit wurden 6,95 g (91,5 mMol) Schwefelkohlenstoff langsam zugegeben. Unter exothermer Reaktion bildete sich das Natriumsalz der Xanthogensäure. Der Natriumüberschuß wurde mechanisch entfernt und die Suspension 1 h nachgerührt. Anschließend wurden 19,5 g (0,15 Mol) Methyljodid auf einmal zugegeben und über Nacht gerührt. Von den unlöslichen Salzen (Natriumjodid) wurde abgesaugt und das gelbe Filtrat bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum und zum Schluß im Ölpumpenvakuum eingeengt. Der Xanthogensäureester blieb als tiefgelbes, undestillierbares Öl zurück.



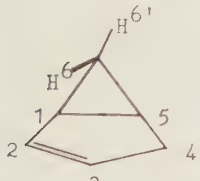
^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = 0,5 (m, 2, 6,6'-H), 1,35 (m, 2, 1,5-H), 2,15 (m, 4, 2,2', 4,4'-H), 2,55 (s, 3, $C\underline{H}_3$-S), 5,9 (m, 1, 3-H).

IR (CCl_4):
2920, 1230, 1210, 1172, 1095, 1055 (CS), 960, 914 cm^{-1}.

2) Bicyclo{3.1.0}hex-2-en 70

Das oben erhaltene Xanthogenat (Rohprodukt) wurde im 50 ml Rundkolben mit Destillationsbrücke und zwei in Aceton-Trockeneis gekühlten Vorlagen langsam auf 150° C erhitzt, 1 h bei dieser Temperatur gehalten und anschließend langsam bis auf 180° C erhitzt. Im Destillationskolben blieb nur wenig gelbes Öl zurück. Der Inhalt der beiden Vorlagen wurde vereinigt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (starke Gasentwicklung durch Kohlenoxysulfid und Methylmercaptan, Abzug!) und dann mehrmals destilliert, zum Schluß über Natrium. Kp. 70° C.
Ausbeute: 2,35 g = 51,4%
(Lit.: Ausbeute 32% bezogen auf Xanthogenat, Kp. 70-71° C[64]).

In einem zweiten Ansatz, ausgehend von 7,26 g Alkohol, wurde eine Ausbeute von 55,7% erzielt.



70

^{1}H-NMR ($CDCl_3$):
δ = -0,2 (q, 1, 6'-H), 0,8 (dt, 1, 6-H), 1,7 (m, 2, 1,5-H), 2,4 (m, 2, 4,4'-H), 5,4 (m, 1, 3-H), 6,0 (m, 1, 2-H).

IR (in Substanz):
3060, 2990, 2840, 1592, 1440, 1355, 1282, 1040, 1020, 990, 927, 910, 865, 800, 760, 710 cm^{-1}.

Versuch einer Allylbromierung von 70.

80 mg (1 mMol) des Olefins 70 in 1 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 0,2 g (1,1 mMol) N-Bromsuccinimid und etwas Azoisobutyronitril unter Rückfluß erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion (das spezifisch schwerere N-Bromsuccinimid war in oben schwimmendes, eine zähe Masse bildendes Succinimid übergegangen) wurde abgesaugt und der Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum abdestilliert (Raumtemperatur, bei erhöhten Temperaturen zersetzt sich das Produkt unter Schwarzfärbung). Der Rückstand ließ im ^{1}H-NMR-Spektrum keine eindeutige Zuordnung zu; es handelte sich aber um ein Produktgemisch.
Wegen der schwierigen Reinigung, hervorgerufen durch die Instabilität des Produkts, wurde versucht, den Destillationsrückstand direkt mit Kupfer- oder Natriumcyanid umzusetzen, in keinem Falle ließ sich das gewünschte 3-Cyanobicyclo{3.1.0}hex-2-en 67 isolieren, sondern es fand stets Polymerisation unter Schwarzfärbung statt.

Bicyclo{3.1.0}hex-2-en-4-ol 68

1) 50 µl des Olefins 70 (ca. 0,5 mMol) wurden in 200 ml Methylenchlorid gelöst, mit einer Spatelspitze Tetraphenylporphyrin

versetzt und unter Durchleitung eines langsamen Sauerstoffstromes (ca. 2-3 Blasen/sec.) in einer Pyrex-Apparatur mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet.
Nach 6 h wurde die Photolyse abgebrochen, der Peroxidnachweis mit angesäuerter Natriumjodidlösung war nach dieser Zeit positiv. Der Ansatz wurde mit 0,5 g Natriumborhydrid in 10 Ethanol versetzt und unter Eiskühlung 1 h gerührt. Die Methylenchloridlösung wurde 2x mit Wasser und 1x mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Methylenchlorid wurde am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand kurzwegdestilliert (0,05 Torr, Badtemperatur bis 80° C). Ausbeute ca. 20 µl.

2) 500 µl (ca. 5 mMol) 70 wurden in 200 ml Methanol gelöst und in der unter 1) benutzten Apparatur mit Bengalrosa als Sensibilisator belichtet (der Sensibilisator bleicht unter diesen Bedingungen schnell aus, es muß daher von Zeit zu Zeit neuer Sensibilisator zugegeben werden). Nach 4 h Belichtungsdauer wurde das Reaktionsprodukt wie oben mit 0,5 g Natriumborhydrid reduziert (der Peroxidnachweis nach der Belichtung fiel ebenfalls positiv aus). Der größte Teil des Methanols wurde dann abdestilliert, der Rückstand (ca. 20 ml) mit 100 ml Wasser versetzt und 4x mit je 50 ml Ether extrahiert. Die Etherlösung wurde wie oben gewaschen, getrocknet und destilliert.
Ausbeute 130 µl.
Nach 8 h Belichtungsdauer steigt die Ausbeute auf 260 µl (ca. 50%).
Die ^{1}H-NMR-Daten stimmen mit dem in der Literatur beschriebenen exo-Alkohol 68a überein.

Versuch einer Chlorierung des Alkohols 68a.

1) 50 µl (0,5 mMol) des Alkohols 68a, gelöst in 5 ml abs. Methylenchlorid, wurden unter Rühren und Eiskühlung mit über Phosphorpentoxid getrocknetem Salzsäuregas gesättigt und anschliessend noch 1 h nachgerührt. Die Reaktionslösung wurde mit Natrium-

hydrogencarbonatlösung bis zur Neutralität versetzt, die Methylenchloridphase abgetrennt und mit Wasser und gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wurde der Ether abdestilliert und der Rückstand im Wasserstrahlvakuum bei einer Badtemperatur bis 80° C kurzwegdestilliert. Die Ausbeute war zu gering, um das Produkt zu identifizieren.

2) Die wie oben erhaltene Reaktionslösung wurde nach dem Neutralisieren mit Calciumcarbonat und Filtration mit 50 ml Aceton aufgefüllt und mit 1 g Natriumcyanid über Nacht gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung (Filtration und Destillation) konnte kein Nitril 60 nachgewiesen werden.

Versuch einer Darstellung des Alkohols 68 durch Photolyse von Benzol in Phosphorsäure.

In Anlehnung an die Originalvorschrift[63] wurde mit Benzol gesättigte, verdünnte (0,1 m) Phosphorsäure in einer rührbaren Quarzapparatur 300 h entweder mit einem Quecksilber-Hochdruck- oder Niederdruckbrenner belichtet. Nach Ablauf der Photolysezeit wurde das Gemisch ausgeethert, neutralgewaschen (Sodalösung), über Magnesiumsulfat getrocknet und anschliessend der Ether am Rotationsverdampfer entfernt. In keinem Falle konnte im Rückstand der Alkohol 68 nachgewiesen werden, erhalten wurden immer nur polymere Produkte.

Synthesen von endo-7-Cyanobicyclo{4.1.0}hept-2-en 2c, endo- und exo-7-Cyanobicyclo{2.2.1}hept-2-en 69a,a'.

Ausgangsprodukt für die oben bezeichneten Verbindungen war das exo-7-Cyanobicyclo{4.1.0}hept-2-en 2c', das sich durch Thermolyse im schon beschriebenen statischen System (s. S. 188) in die drei Verbindungen umlagert. Eingesetzt wurde eine 50%ige Lösung des Nitrils in p-Xylol, die weitere Aufarbeitung geschah analog der beschriebenen. Die Ergebnisse für die einzelnen Thermolysen sind in Tabelle XXIV wiedergegeben.

GC-Bedingungen: Squalan-Glaskapillarsäule, $T_{Injektor}$ 130°C, T_{Ofen} 100°C, $T_{Detector}$ 130°C.

Retentionszeiten:

69a': t_R = 416s,

69a : t_R = 558s,

2c' : t_R = 776s,

2c : t_R = 813s.

Das nach dem Auskondensieren erhaltene Thermolyseprodukt wurde durch präparative Gaschromatografie in die einzelnen Komponenten zerlegt.

GC-Bedingungen: 3,5m 10% DEGS auf Chromosorp-Säule, $T_{Injector}$ 180°C, T_{Ofen} 165°C, $T_{Detector}$ 180°C.

Retentionszeiten:

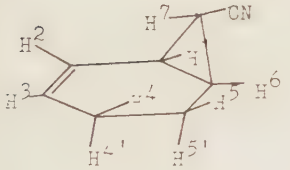
69a': 8min,

69a : 15min,

2c' : 18min,

2c :22min.

exo-7-Cyanobicyclo{4.1.0}hept-2-en 2c'.



^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 1,45 (t, 1, 7-H), 1,68 (m, 2, 1,6-H), 1,90 (m, 1, 5,5'-H), 2,02 (m, 2,2,2'-H), 5,59 (m, 1, 3-H), 5,95 (m, 1, 2-H).

2c'

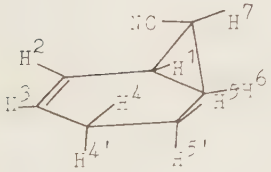
IR (in Substanz):
3040, 2930, 2850, 2230, 1637, 1440, 1020, 922, 880, 850, 822, 782, 715, 680 cm^{-1}.

UV (n-Hexan):
λ_{Max}: 255 nm (ε = 13)

MS:
m/e = 119 (M^+, 40%), 118 (M^+-H, 31), 104 (M^+-CH_3, 50), 91 ($C_7H_7^+$, 66), 79 ($C_6H_7^+$, 100), 77 ($C_6H_5^+$, 51), 66 ($C_5H_6^+$, 25), 51 (27), 39 ($C_3H_3^+$, 58), 27 (34).

Massenfeinbestimmung:
C_8H_9N ber. M^+ = 119,0735
gef. M^+ = 119,0747.

endo-7-Cyanobicyclo{4.1.0}hept-2-en 2c.



^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 1,65-2,30 (m, 7, 1,4,4',5,5',6,7-H), 5,95 (t, 2, 2,3-H).

2c

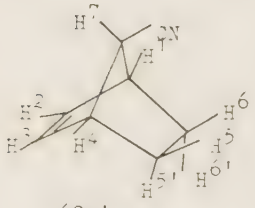
IR (in Substanz):
3015, 2920, 2850, 2220,1780, 1638, 1435, 1395, 1055, 1032, 970, 903, 770, 720, 700, 600 cm^{-1}.

UV (Cyclohexan):
λ_{Max}: ~ 255 nm (ε ~ 19).

MS:
Das Massenspektrum entspricht dem der exo-Verbindung 2c' und ist nur in den Intensitäten geringfügig unterschieden.

Massenfeinbestimmung:
C_8H_9N ber. 119,0735
gef. 119,0731.

exo-7-Cyanobicyclo{2.2.1}hept-2-en 69a'.



69a'

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 1,15 (m, 2, 5,6-H), 2,05 (m 2, 5',6'-H), 2,35 (t, 1, 7-H), 3,10 (m, 2, 1,4-H), 6,05 (t, 2, 2,3-H).

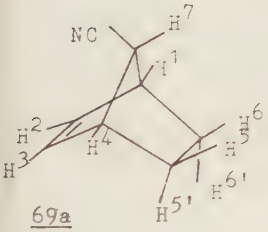
IR (in Substanz):
3065, 2975, 2940, 2880, 2240, 1570, 1460, 1445, 1322, 1125, 883, 832, 763, 708 cm^{-1}.

UV (n-Hexan):
λ_{Max} = 262 nm (ε = 27,8).

MS:
m/e = 119 (M^+, 12%), 91 ($C_7H_7^+$, 100), 79 ($C_6H_7^+$, 10), 64 (12), 39 ($C_3H_3^+$, 19), 28 (12).

Massenfeinbestimmung:
C_8H_9N ber. 119,0735
gef. 119,0731.

endo-7-Cyanobicyclo{2.2.1}hept-2-en 69a.



69a

^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 250 MHz):
δ = 1,12 (q, 2, 5',6'-H), 1,75 (q (m), 2, 5,6-H), 2,39 (t, 1, 7-H), 3,24 (q, 2, 1,4-H), 6,14 (t, 2, 2,3-H).

IR (in Substanz):
3070, 2990, 2950, 2880, 2240, 1780, 1335, 1190, 1130, 1048, 872, 858 cm^{-1}.

MS:
Das Massenspektrum entspricht dem der exo-Verbindung 69a' und ist nur in den Intensitäten geringfügig unterschieden.

Massenfeinbestimmung:
C_8H_9N ber. 119,0735
gef. 119,0716.

Thermolysen von endo-und exo-7-Cyanobicyclo{4.1.0}hept-2-en 2c, 2c' im statischen System.

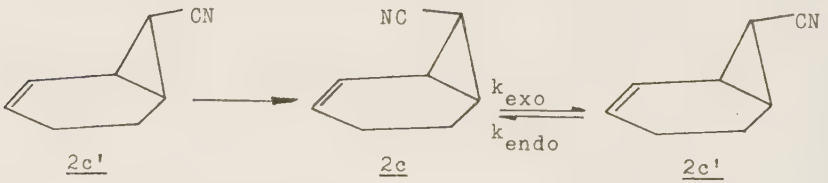
Die Thermolyse der Nitrile 2c,c' wurde in der gleichen Apparatur wie die der Nitrile 17a,a'; 1e,e' durchgeführt (s.S. 46).

Eingespritzt wurden jeweils 100 µl einer 10%igen Lösung in n-Octan mit Benzonitril als Standard.

GC-Bedingungen:
Marlophen 814 K 35-Glaskapillarsäule,
T_{Geweih} 100°C, $T_{Zuleitung}$ 100°C, $T_{Injector}$ 150°C, T_{Ofen} 140°C, $T_{Detector}$ 150°C.
69a': t_R = 290 sec,
69a : t_R = 330 " ,
2c' : t_R = 660 " ,
2c : t_R = 800 " .

(Thermolysedaten siehe Anhang)

Kinetik der Thermolyse von 2c'.



2c' 2c 2c'

T {°C}	k_{endo} {s^{-1}}	k_{exo} {s^{-1}}	K {2c/2c'}
210,0	$6{,}2284 \times 10^{-5}$	$1{,}6836 \times 10^{-4}$	0,36996
219,7	$1{,}3942 \times 10^{-4}$	$3{,}6216 \times 10^{-4}$	0,38499
229,8	$2{,}9931 \times 10^{-4}$	$7{,}9049 \times 10^{-4}$	0,37864
239,4	$6{,}2784 \times 10^{-4}$	$1{,}5648 \times 10^{-3}$	0,40033
252,2	$1{,}5561 \times 10^{-3}$	$3{,}8139 \times 10^{-3}$	0,40800

Fortsetzung 2c'

T [°C]	k_{endo} [s^{-1}]	k_{exo} [s^{-1}]	K [2c/2c']
258,3	$2,4432 \times 10^{-3}$	$5,8856 \times 10^{-3}$	0,41512
271,4	$4,8595 \times 10^{-3}$	$1,1784 \times 10^{-2}$	0,41238
279,1	$1,0451 \times 10^{-2}$	$2,4765 \times 10^{-2}$	0,42201
289,1	----	----	0,42942
299,8	----	----	0,43048
308,5	----	----	0,43874
r^2 =	0,9983	0,9984	
E_a =	38,40±0,65	37,42±0,61	kcal/Mol
A =	(1,405±1,24)	(1,352±1,095)	$\times 10^{13}$ s^{-1}.

Kinetik der Thermolyse von Nitril 2c.

2c 2c' 2c

T [°C]	k_{endo} [s^{-1}]	k_{exo} [s^{-1}]	K [2c'/2c]
219,7	$1,3907 \times 10^{-4}$	$3,5852 \times 10^{-4}$	2,5780
239,4	$6,5368 \times 10^{-4}$	$1,6230 \times 10^{-3}$	2,4841
251,2	$1,4725 \times 10^{-3}$	$3,5873 \times 10^{-3}$	2,4362
258,3	$2,6718 \times 10^{-3}$	$6,6260 \times 10^{-3}$	2,4426
271,1	$5,4197 \times 10^{-3}$	$1,3388 \times 10^{-2}$	2,4702
271,2	$6,4021 \times 10^{-3}$	$1,5214 \times 10^{-2}$	2,3765
279,3	$1,0099 \times 10^{-2}$	$2,3642 \times 10^{-2}$	2,3411
308,6	----	----	2,2506

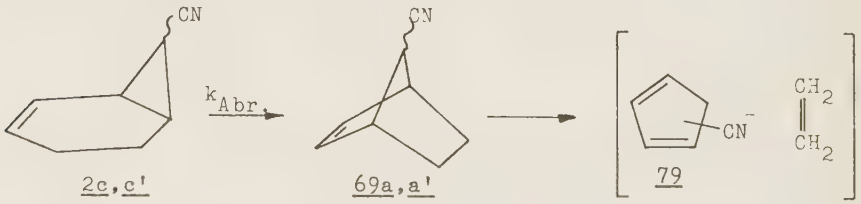
Fortsetzung 2c

T {°C}	k_{endo} {s^{-1}}	k_{exo} {s^{-1}}	K {2c'/2c}
299,7	----	----	2,2737
289,2	----	----	2,3217
r^2 =	0,9986	0,9989	
E_a =	38,85±0,65	38,13±0,56	kcal/Mol
A =	(2,37±2,02)	(2,93±2,07)	x 10^{13} s^{-1}.

Aus allen 15 Werten:

r^2 =	0,9982	0,9984	
E_a =	38,71±0,45	37,80±0,42	kcal/Mol
A =	(2,030±1,108)	(2,098±1,044)	x 10^{13} s^{-1}.

Kinetik der Umlagerung 2c,c' ⟶ 69a,a'.



2c,c' 69a,a' 79

Die Kinetik der Abreaktion wurde aus der Bildung der Nitrile 69a und 69a' (und 79) aus den Nitrilen 2c und 2c' (jeweils die Summe) berechnet.

T {°C}	$k_{Abr.}$ aus Kinetik 2c'	$k_{Abr.}$ aus Kinetik 2c {s^{-1}}
210,0	8,573 x 10^{-7}	
219,6		1,782 x 10^{-6}
219,7	1,799 x 10^{-6}	
229,8	4,917 x 10^{-6}	

Fortsetzung 2c,c' —— 69a,a'.

T {°C}	$k_{Abr.}$ aus Kinetik 2c'	$k_{Abr.}$ aus Kinetik 2c {s^{-1}}
239,4	$9,738 \times 10^{-6}$	$9,767 \times 10^{-6}$
251,2		$2,656 \times 10^{-5}$
252,2	$2,842 \times 10^{-5}$	
258,3	$4,133 \times 10^{-5}$	$4,809 \times 10^{-5}$
271,1		$1,252 \times 10^{-4}$
271,2		$1,140 \times 10^{-4}$
271,4	$1,183 \times 10^{-4}$	
279,1	$1,973 \times 10^{-4}$	
279,3		$2,088 \times 10^{-4}$
289,1	$3,660 \times 10^{-4}$	
289,2		$3,903 \times 10^{-4}$
299,7		$8,250 \times 10^{-4}$
299,8	$7,998 \times 10^{-4}$	
308,5	$1,366 \times 10^{-3}$	
308,6		$1,450 \times 10^{-3}$

$r^2 = 0,99948$

$E_a = 42,30 \pm 0,22$ kcal/Mol

$A = (1,111 \pm 0,258) \times 10^{13}\ s^{-1}$.

Photolyse von Nitril 2c'.

500 µl 2c', gelöst in 100 ml n-Hexan, wurden in einer Pyrex-Apparatur zusammen mit 0,5 g Benzophenon bei Raumtemperatur mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe belichtet.

Ergebnisse:

t (h)	2c' (%)	2c (%)
0	99,7	0,3
2	93,8	6,2
4	90,5	9,5
8	88,7	11,3
12	86,9; 86,5	13,1; 13,5
19	85,6	14,4
27	85,1	14,9
35	83,5	16,5
43	83,3	16,7
63	81,8; 84,8; 81,4	18,2; 15,2; 18,6

(GC-Bedingungen wie bei der Thermolyse).
Auf das Lösungsmittel bezogen war eine starke Abnahme der Nitrile 2c und 2c' festzustellen, dafür erfolgte Zunahme von Produkten im Lösungsmittelbereich.

Das Lösungsmittel wurde nach Beendigung der Photolyse abdestilliert und der Rückstand im Hochvakuum destilliert (0,05 Torr, Badtemp. bis 150°C). Das Destillat wurde wie beschrieben gaschromatografisch getrennt und NMR-spektroskopisch untersucht. Die beiden abgetrennten Produkte erwiesen sich durch Vergleich mit authentischen Spektren als Nitril 2c und 2c'.

Photolyse von Nitril 2c' bei 170°C.

500 µl 2c' und 0,5 g Benzophenon, gelöst in 100 ml trans-Dekalin wurden in der vorher beschriebenen Apparatur im Ölbad auf 170°C erhitzt und dabei photolysiert.

Ergebnisse:

t (h)	2c' (%)	2c (%)	Nebenprodukte (Retentionszeit in sec.)
0	99,8	0,2	
2	96,2	3,8	170, 210, 370, 680.
4	92,8	7,2	" + 407, 438.
8	88,3	11,7	"
12	85,1	14,9	" + 296, 315.

(GC-Bedingungen: 2 m DEGS 10% auf Chromosorp;
$T_{Injektor}$ 150°C, T_{Ofen} 160°C, $T_{Detektor}$ 250°C;
2c' t_R = 580 s, 2c t_R = 740 s).

Auch hier war eine starke Abnahme von 2c und 2c', bezogen auf das Lösungsmittel festzustellen.

Durch Vergleich der Retentionszeit (auch auf der Squalan-Glaskapillarsäule) und Zugabe von Nitril 69a' wurde der Peak mit der Retentionszeit von 170 s als exo-7-Cyanobicyclo{2.2.1}hept-2-en 69a' identifiziert.

5. Anhang

Thermolyse von Nitril 17a

1) T = 72,00° C (3,877 mV, K = 18,571).

t (s)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e
0	100 (96,87)	--- (2,2)	--- (0.93)	--- (korr. lt. Diagramm)
10000	96,25	2,44	1,32	--- (38,10 61,90)
24000	94,31	3,31	2,38	--- (43,36 56,64)
86000	85,73	6,77	7,50	47,43 52,57 (41,02 58,98)
97000	83,98	7,44	8,58	46,43 53,57 (40,65 59,35)
110000	81,80	8,38	9,83	46,02 53,98 (40,98 59,02)
175000	72,37	12,06	15,57	43,66 56,34 (40,24 59,76)
183000	70,93	12,59	16,48	43,30 56,70 (40,05 59,95)
195000	68,94	13,56	17,50	43,66 56,34 (40,67 59,33)
262000	59,98	17,07	22,95	42,66 57,34 (40,31 59,69)
270000	59,04	17,41	23,55	42,51 57,49 (40,21 59,79)
281000	57,97	17,80	24,22	42,36 57,64 (40,11 59,89)
348000	50,43	20,83	28,75	42,02 57,98 (40,11 59,89)
356000	48,45	21,42	30,12	41,56 58,44 (39,70 60,30)
367000	46,26	22,21	31,53	41,33 58,67 (39,54 60,46)
611000	28,05	29,48	42,47	40,97 59,03 (39,64 60,36)

↓ ↑ Diese Werte wurden für die Berechnung der Kinetik herangezogen.

$r^2 = 0,9950$, $A_o = 102,31 \pm 1,08$, $k = 2,065 \times 10^{-6} \pm 4,43 \times 10^{-8}\ s^{-1}$.

1e' : 1e = 40,25±0,48 : 59,75 ± 0,48 (ohne die ersten beiden Werte)

2) T = 83,89° C (4,532 mV, K = 18,511).

t (s)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e
1000	96,16	2,52	1,32	--- ---
				(45,07 54,93)
11000	90,24	5,07	4,69	--- ---
				(43,29 56,71)
15000	87,28	6,17	6,55	--- ---
				(41,40 58,60)
79000	48,34	21,86	29,81	42,30 57,70
				(40,50 59,50)
84000	45,76	22,79	31,44	42,03 57,97
				(40,29 59,71)
90000	43,51	23,84	32,65	42,21 57,79
				(40,55 59,45)
95000	41,45	24,51	34,04	41,86 58,14
				(40,26 59,74)
100000	39,62	25,54	34,84	42,30 57,70
				(40,77 59,23)
164000	20,72	31,93	47,35	40,30 59,70
				(39,04 60,96)
170000	19,93	32,90	47,17	41,09 58,91
				(39,90 60,10)
175000	18,66	33,36	47,98	41,01 58,99
				(39,84 60,16)
180000	18,00	33,54	48,46	40,90 59,10
				(39,74 60,26)
185000	16,91	34,02	49,07	40,94 59,06
				(39,79 60,21)

r^2 = 0,9991, A_o = 100,86±1,02, k = 9,559 × 10^{-6} ± 8,220 × 10^{-8} s^{-1}

1e' : 1e = 40,19±0,63 : 59,81±0,63 (ohne die ersten beiden Werte).

3) T = 99,79° C, (5,412 mV, K = 18,439).

t (s)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e
500	93.59	3,45	2,97	--- ---
				(38,00 62,00)
1900	87,66	5,84	6,50	47,31 52,69
				(39,52 60,48)
3300	81,81	8,14	10.04	44,77 55,23
				(39,47 60,53)
4700	75,22	11,17	13,61	45,09 54,91
				(41,43 58,57)
6100	69,60	13,51	16,89	44,33 55,67
				(41,47 58,53)
7500	64,48	15,68	19,84	44,15 55,85
				(41,62 58,38)
10000	56,08	18,91	25,01	43,06 56,94
				(40,97 59,03)
12500	47,75	22,22	30,02	42,53 57,47
				(40,77 59,23)
15000	41,40	25,02	33,57	42,71 57,29
				(41,15 58,85)
17500	35,00	27,43	37,57	42,20 57,80
				(40,78 59,22)
20000	28,88	29,93	41,19	42,08 57,92
				(40,78 59,22)
21400	27,54	30,45	42,01	42,02 57,98
				(40,74 59,26)
22800	24,03	31,53	44,44	41,50 58,50
				(40,27 59,73)
25000	22,23	33,29	44,48	42,70 57,30
				(41,65 58,35)

r^2 = 0,9979, A_o = 99,89±1,16, k = 6,051 × 10^{-5}±7,98 × 10^{-7} s^{-1}.
1e' : 1e = 40,62±1,02 : 59,38±1,02.

4) T = 107,35° C, (5,828 mV, K = 18,420).

t (s)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e
500	91,35	4,42	4,23	51,07 : 48,93
				(40,22 : 59,78)
1900	77,27	10,17	12,56	44,76 : 55,24
				(40,66 : 59,34)
3300	64,41	15,53	20,06	43,63 : 56,37
				(41,07 : 58,93)
4700	52,85	20,37	26,78	43,21 : 56,79
				(41,28 : 58,72)
6100	43,99	23,89	32,11	42,66 : 57,34
				(41,03 : 58,97)
7500	35,69	27,24	37,06	42,37 : 57,63
				(40.94 : 59,06)
8900	29,89	29,75	40,37	42,43 : 57,57
				(41,13 : 58,87)
10300	23,91	32,04	44,06	42,10 : 57,90
				(40,89 : 59,11)
11700	19,80	34,24	45,95	42,62 : 57,38
				(41,58 : 58,42)
13100	16,38	35,60	48,02	42,53 : 57,47
				(41,50 : 58,50)
14500	13,40	36,35	50,24	41,98 : 58,02
				(40,92 : 59,08)

$r^2 = 0,9961$, $A_o = 102,65 \pm 2,63$, $k = 1,403 \times 10^{-4} \pm 2,91 \times 10^{-6} s^{-1}$.
1e' : 1e = 41,02±0,38 : 58,98±0,38.

5) T = 118,63° C, (6,455 mV, K = 18,379)

100	93,33	3,21	3,46	48,16 : 51,84
				(28,53 : 71,47)
1100	62,36	16,61	21,04	44,12 : 55,88
				(41,74 : 58,26)
2150	37,59	26,44	35,97	42,36 : 57,64
				(40,89 : 59,11)
3150	24,06	31,56	44,29	41,86 : 58,14
				(40,37 : 59,63)
4150	14,86	35,35	49,79	41,52 : 58,48
				(40,42 : 59,58)
5150	9,82	37,56	52,62	41,65 : 58,35
				(40,62 : 59,38)
6150	6,29	40,06	53,65	42,75 : 57,25
				(41,80 : 58,20)

5) Fortsetzung :

t {s}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e
7150	4,14	39,87	55,99	41,59 : 58,41 (40,62 : 59,38)
8200	2,74	40,51	56,74	41,66 : 58,34 (40,70 : 59,30)

r^2 = 0,9996, A_o = 99,18±1,49, k = 4,501 × 10^{-4}±4,007 × 10^{-6} s^{-1}.
1e' : 1e = 40,89±0,56 : 59,11±0,56 (ohne den ersten Wert).

6) T = 118,65° C, (6,475 mV, K = 118,324)

100	93,60	3,80	3,20	54,29 : 45,71 (41,34 : 58,66)
1000	64,45	15,43	20,12	43,40 : 56,60 (40,81 : 59,19)
2600	31,15	29,89	38,97	43,41 : 56,59 (42,13 : 57,87)
4000	16,36	36,35	47,29	43,46 : 56,54 (42,42 : 57,58)
6800	3,93	44,49	51,58	46,31 : 53,69 (45,50 : 54,50)*
7600	3,59	41,33	55,08	42,87 : 57,13 (41,95 : 58,05)
9000	2,44	41,73	55,82	42,78 : 57,22 (41,87 : 58,13)
10400	1,74	41,60	56,66	42,34 : 57,66 (41,42 : 58,58)
11800	1,07	44,79	54,14	45,27 : 54,73 (44,46 : 55,54)*
12700	0,90	40,99	58,11	41,36 : 58,64 (40,42 : 59,58)

r^2 = 0,996, A_o = 99,20±6,83, k = 4,527 ×10^{-4}±1,440 × 10^{-5} s^{-1}.
1e' : 1e = 41,55±0,68 : 58,46±0,68 (ohne *-Werte).

7) T = 124,54° C, (6,785 mV, K = 18,355)

t {s}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e
100	91,28	4,64	4,09	---
				(43,57 56,43)
1100	40,70	25,48	33,82	42,96 57,04
				(41,45 58,55)
2100	17,49	34,72	47,79	42,03 57,97
				(40,97 59,03)
3100	8,07	38,02	53,91	41,35 58,65
				(40,34 59,66)
4100	3,79	39,94	56,27	41,51 58,49
				(40,55 59,45)
5100	2,23	40,59	57,18	41,52 58,48
				(40,56 59,44)

r^2 = 0,9993, A_o = 94,61±3,98, k = 7,895 × 10^{-4}±1,45 × 10^{-5} s^{-1}.
1e' : 1e = 40,77±0,44 : 59,23±0,44 (ohne den ersten Wert).

Abbildung 23:

Bestimmung der Anfangskonzentration von 1e bei der Thermolyse von 17a

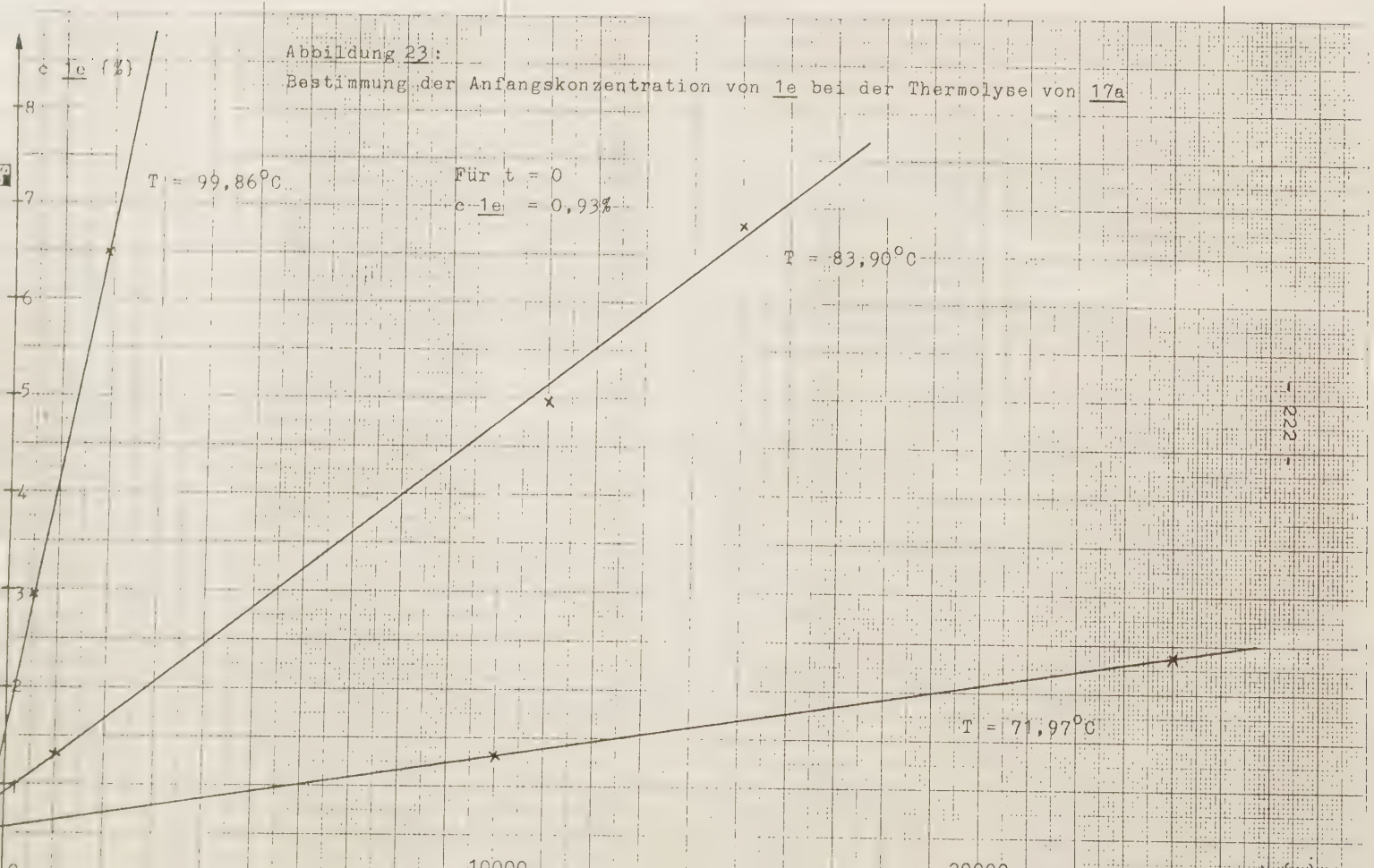
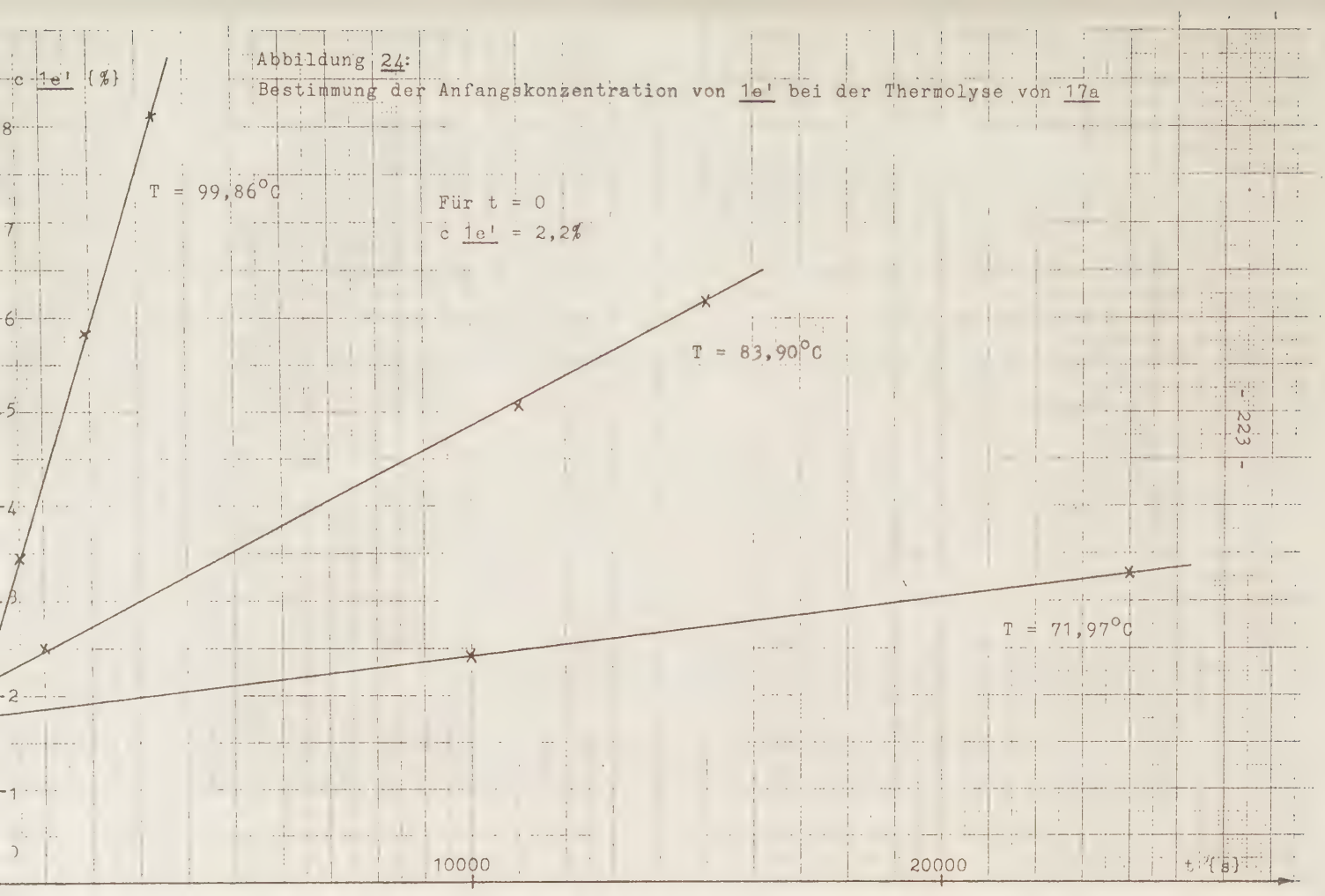


Abbildung 24:
Bestimmung der Anfangskonzentration von 1e' bei der Thermolyse von 17a



Thermolyse von Nitril 17a'

1) T = 70,49° C, (3,796 mV, K = 18,569)

t (s)	17a' (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e	
7500	92,87	7,13	----	---	---
75000	32,90	61,09	6,01	91,04	8,96
77000	31,51	62,20	6,28	90,83	9,17
79000	30,49	62,98	6,53	90,61	9,39
81000	29,23	63,95	6,81	90,37	9,63
83000	28,18	65,00	6,82	90,51	9,49
85000	27,20	65,65	7,14	90,19	9,81
87000	26,37	66,39	7,25	90,16	9,84
89000	25,36	67,25	7,38	90,11	9,89
91000	24,75	67,80	7,45	90,09	9,91
93000	23,70	68,70	7,60	90,04	9,96
95000	23,06	69,39	7,55	90,19	9,81
160000	8,11	82,62	9,27	89,91	10,09
163000	7,68	83,13	9,20	90,04	9,96
166000	7,34	83,25	9,41	89,84	10,16
169100	6,92	83,46	9,62	89,66	10,34
172000	6,54	83,69	9,77	89,55	10,45
175000	6,22	84,08	9,70	89,65	10,35
178000	5,96	84,31	9,73	89,66	10,34

r^2 = 0,9997, A_o = 108,38±0,85, k = 1,625 × 10^{-5} ± 6,402 × 10^{-8} s^{-1}.
1e' : 1e = 90,14±0,41 : 9,86±0,41.

2) T = 80,09° C, (4,322 mV, K = 18,530).

t (s)	17a' (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e	
1000	97,53	2,47	---	---	---
2000	94,91	5,09	---	---	---
3500	89,57	10,43	---	---	---
5000	83,77	16,23	---	---	---
7000	76,68	23,32	---	---	---
9000	68,86	29,11	2,02	93,51	6,49
10500	63,66	33,80	2,54	93,01	6,99
12000	59,21	37,74	3,05	92,52	7,48
13500	54,59	41,45	3,96	91,29	8,71
15000	50,78	45,13	4,09	91,69	8,31
16500	46,75	48,48	4,76	91,06	8,94
18000	43,51	51,57	4,92	91,28	8,72
19500	40,20	54,33	5,47	90,85	9,15
21000	37,38	56,70	5,92	90,55	9,45
22500	34,58	59,23	6,18	90,55	9,45
24000	31,97	61,68	6,35	90,66	9,34

r^2 = 0,9994, A_o = 107,32±0,54, k = 5,019 × 10^{-5}±3,351 x 10^{-7} s^{-1}.
1e' : 1e = 90,99±0,41 : 9,01±0,41 (ab 13500 s).

3) T = 89,66° C, (4,849 mV, K = 18,492)

t (s)	17a' (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' :	1e
15500	10,12	80,14	9,74	89,16	10,84
16600	8,28	81,29	10,43	88,63	11,37
17600	7,45	82,51	10,04	89,15	10,85
18500	6,34	83,70	9,96	89,37	10,63
19400	5,60	83,94	10,46	88,92	11,08

r^2 = 0,994, A_o = 101,76±12,21, k = 1,470 x 10^{-4}±6,448 x 10^{-6} s^{-1}.
1e' : 1e = 89,05±0,28 : 10,95±0,28.

4) T = 104,68° C, (5,689 mV, K =18,433)

100	96,19	3,81	---	---	---
1000	50,37	44,64	4,98	89,96	10,04
1900	25,31	66,26	8,44	88,71	11,29
2800	12,47	77,22	10,31	88,22	11,78
3700	6,18	82,51	11,31	87,94	12,06
4600	2,79	85,28	11,93	87,72	12,28

r^2 = 0.9995, A_o = 106,26±1,88, k = 7,782 x 10^{-4}±7,662 x 10^{-6} s^{-1}.
1e' : 1e = 88.51±0,89 : 11,49±0,89.

5) T = 111,69° C, (6,069 mV, K = 18,405)

300	69,85	28,25	1,90	93,70	6,30
1200	17,69	73,08	9,24	88,80	11,20
2100	4,31	84,23	11,46	88,03	11,97
3000	0,56	87,44	12,00	87,93	12,07

r^2 = 0,99994, A_o = 111,84±1,97, k = 1,547 x 10^{-3}±1,242 x 10^{-5} s^{-1}.
1e' : 1e = 88,25±0,48 : 11,75±0,48 (ohne den ersten Wert).

Thermolyse von Nitril 1e'

1) T = 216,2° C.

t {s}	1e' {%}	1e {%}	NB* {%}	1e' : 1e
100	99,45	0,52	0,04	99,48 0,52
1000	95,62	4,34	0,04	95,66 4,34
2000	91,81	8,14	0,05	91,86 8,14
3000	88,22	11,71	0,07	88,28 11,72
4000	85,03	14,88	0,09	85,11 14,89
6000	79,59	20,29	0,12	79,69 20,31
8000	75,08	24,78	0,14	75,19 24,81
10000	71,36	28,47	0,17	71,48 28,52
14600	65,27	34,51	0,22	65,41 38,95
20000	60,84	38,82	0,33	61,05 38,95
25000	57,80	41,10	1,10	58,44 41,56
30000	56,40	42,46	1,14	57,05 42,95
87300	52,73	43,34	3,93	54,89 45,11
88000	52,68	43,35	3,97	54,86 45,14

$r^2 = 0,9999$, $k_{endo} + k_{exo} = 1,010 \times 10^{-4} \pm 4,056 \times 10^{-7} s^{-1}$.

* = Nebenprodukte (Cyclohexadiene, Benzonitril).

↑ = für die Bestimmung von k benutzte Werte.

↓ = für die Bestimmung von K benutzte Werte.

2) T = 226,5° C.

t {s}	1e' {%}	1e {%}	NB {%}	1e' : 1e	
100	98,94	1,03	0,03	98,97	1,03
1000	90,31	9,63	0,06	90,36	9,64
2100	82,04	17,83	0,13	82,15	17,85
3000	76,74	23,11	0,16	76,86	23,14
5000	68,12	31,66	0,22	68,27	31,73
7000	63,22	36,51	0,27	63,39	36,61
10000	58,45	40,64	0,91	58,99	41,04
14200	55,82	43,14	1,04	56,41	43,59
17000	54,53	43,59	1,88	55,57	44,43
20500	53,97	43,83	2,20	55,18	44,82
25000	53,57	43,94	2,49	54,94	45,06
28000	51,71	42,28	3,01	55,02	44,98
82500	49,53	40,24	10,22	55,17	44,83

$r^2 = 0,9999$, $k_{endo} + k_{exo} = 2,437 \times 10^{-4} \pm 1,186 \times 10^{-6} s^{-1}$.

3) T = 238,5° C.

t (s)	1e' (%)	1e (%)	NB (%)	1e' : 1e	
100	97,32	2,63	0,04	97,37	2,63
1000	78,75	21,08	0,17	78,88	21,12
2000	67,36	32,37	0,27	67,54	32,46
3000	61,40	38,21	0,39	61,64	38,36
4000	57,76	41,19	1,05	58,37	41,63
6000	55,25	42,95	1,80	56,26	43,74
8000	54,05	43,56	2,39	55,37	44,63
10000	53,50	43,43	3,07	55,19	44,81
12000	53,14	43,03	3,83	55,26	44,74
14000	52,83	42,54	4,63	55,39	44,61
15000	52,68	42,34	4,99	55,44	44,56

$r^2 = 0,9994$, $k_{endo} + k_{exo} = 6,707 \times 10^{-4} \pm 9,910 \times 10^{-6} s^{-1}$.

4) T = 248,6° C.

100	94,42	5,51	0,06	94,49	5,51
700	71,80	27,93	0,27	71,99	28,01
1300	62,14	37,44	0,41	62,40	37,60
2000	57,47	41,93	0,59	57,82	42,18
3000	53,87	43,62	2,51	55,26	44,74
4000	52,88	43,95	3,16	54,61	45,39
5000	52,44	43,45	4,11	54,69	45,31
7000	51,60	42,50	5,90	54,83	45,16
14700	48,66	39,02	12,37	55,50	44,50
15400	48,41	38,76	12,83	55,54	44,46

$r^2 = 0,9997$, $k_{endo} + k_{exo} = 1,341 \times 10^{-3} \pm 1,551 \times 10^{-5} s^{-1}$.

↓ = K ohne die letzten beiden Werte.

5) T = 260,1° C.

t (s)	1e' (%)	1e (%)	NB (%)	1e' : 1e	
100	87,56	12,30	0,13	87,68	12,32
700	59,46	39,95	0,58	59,81	40,19
1300	53,76	43,44	2,80	55,31	44,69
1900	52,80	43,28	3,91	54,95	45,05
2500	52,27	42,53	5,19	55,14	44,86
3100	51,58	41,84	6,58	55,21	44,79
4000	50,50	40,92	8,58	55,24	44,76
5000	49,22	39,65	11,12	55,38	44,62
6000	48,16	38,57	13,26	55,53	44,47

$r^2 = 1,0$, $k_{endo} + k_{exo} = 3,265 \times 10^{-3} s^{-1}$.

6) T = 268,6° C.

100	80,89	18,88	0,22	81,08	18,92
700	54,62	43,09	2,29	55,90	44,10
1300	52,99	42,38	4,63	55,56	44,44
1900	51,69	41,12	7,18	55,69	44,31
2500	50,30	39,63	10,07	55,93	44,07

$k_{endo} + k_{exo} = 5,582 \times 10^{-3} s^{-1}$, $r^2 = 1,0$

Thermolyse von Nitril 1e

1) T = 216,2° C.

t {s}	1e' {%}	1e {%}	NB {%}	1e' : 1e	
100	2,16	97,05	0,79	2,18	97,82
1000	6,42	92,75	0,82	6,47	93,53
2000	10,69	88,42	0,89	10,79	89,21
3000	14,60	84,44	0,96	14,75	85,25
5000	21,56	77,42	1,01	21,78	78,22
7000	27,18	71,72	1,10	27,48	72,52
10000	34,86	64,91	0,23	34,94	65,06
14400	41,91	57,74	0,35	42,06	57,94
20000	46,98	52,19	0,83	47,37	52,63
25000	50,04	48,96	0,99	50,55	49,45
30000	51,84	46,98	1,17	52,46	47,54
↑ / ↓ 85100	53,28	42,76	3,96	55,48	44,52
86000	53,35	42,62	4,03	55,59	44,41
100000	52,91	42,35	4,74	55,54	44,46
101000	52,98	42,26	4,76	55,63	44,37
110000	52,76	42,00	5,24	55,68	44,32

$r^2 = 0,9991$, $k_{endo} + k_{exo} = 9,482 \times 10^{-5} \pm 6,997 \times 10^{-7} s^{-1}$.

2) T = 226,5° C.

t {s}	1e' {%}	1e {%}	NB {%}	1e' : 1e	
100	2,72	96,51	0,78	2,74	97,26
1000	12,24	86,85	0,91	12,35	87,65
2000	20,79	78,10	1,11	21,02	78,98
3000	28,54	71,24	0,22	28,60	71,40
5000	38,50	61,21	0,29	38,61	61,39
7000	44,43	55,16	0,41	44,61	55,39
10000	49,42	49,54	1,04	49,94	50,06
13100	51,91	46,76	1,33	52,61	47,39
21600	53,78	43,61	2,60	55,22	44,78
25000	53,74	43,58	2,68	55,22	44,78
30000	53,60	43,13	3,27	55,41	44,59
31000	53,63	42,70	3,67	55,67	44,33

$r^2 = 0,9998$, $k_{endo} + k_{exo} = 2,275 \times 10^{-4} \pm 1,023 \times 10^{-6} s^{-1}$.

3) T = 238,1° C.

100	4,26	94,91	0,83	4,30	95,70
1000	24,35	74,53	1,12	24,63	75,37
2000	38,43	61,23	0,34	38,56	61,44
3000	45,40	53,77	0,83	45,78	54,22
4000	49,44	49,48	1,08	49,98	50,02
6000	52,82	45,55	1,63	53,70	46,30
8100	53,57	43,95	2,48	54,93	45,07
10000	53,80	43,05	3,15	55,55	44,45
12000	53,98	42,16	3,87	56,15	43,85
15000	53,01	42,02	4,97	55,78	44,22

$r^2 = 0,9996$, $k_{endo} + k_{exo} = 5,544 \times 10^{-4} \pm 3,943 \times 10^{-6} s^{-1}$.

4) T = 247,5° C.

t (s)	1e' (%)	1e (%)	NB (%)	1e' : 1e	
100	7,32	91,81	0,87	7,38	92,62
800	35,21	64,43	0,36	35,34	64,66
1500	46,30	52,74	0,96	46,75	53,25
2200	51,00	47,62	1,38	51,71	48,29
2900	52,74	45,44	1,82	53,72	46,28
4000	53,44	43,74	2,81	54,99	45,01
5000	53,43	43,05	3,52	55,38	44,62
6000	53,21	42,47	4,32	55,61	44,39
8400	52,47	41,28	6,26	55,97	44,03
10000	51,72	40,64	7,64	56,00	44,00

$r^2 = 0,9971$, $k_{endo} + k_{exo} = 1,101 \times 10^{-3} \pm 3,316 \times 10^{-5} s^{-1}$.

5) T = 259,5° C.

100	14,84	85,02	0,14	14,86	85,14
700	48,39	50,96	0,65	48,71	51,29
1300	52,55	44,96	2,76	54,04	45,96
1900	52,91	43,17	3,91	55,07	44,93
2600	52,42	42,04	5,53	55,49	44,51
3500	51,56	41,18	7,26	55,60	44,40
4200	50,99	40,24	8,77	55,89	44,11
5000	50,03	39,55	10,42	55,85	44,15

$r^2 = 1,0$, $k_{endo} + k_{exo} = 2,941 \times 10^{-3} s^{-1}$.

6) T = 268,5° C.

t {s}	1e' {%}	1e {%}	NB {%}	1e' : 1e	
100	22,85	75,90	1,25	23,14	76,86
700	53,16	44,32	2,52	54,53	45,47
1400	52,99	41,78	5,23	55,91	44,09
2100	51,72	39,92	8,35	56,44	43,56

$r^2 = 1,0$, $k_{endo} \div k_{exo} = 5,028 \times 10^{-3} s^{-1}$.

Photolysen von Nitril 1e, 1e', 17a, 17a' (s. S.172).

1) 17a' a

t (min)	17a' (%)	17a* (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e
0	91,00	4,24	3,07	1,68	
	90,55	5,08	2,74	1,64	61,39 : 38,61
	91,61	3,25	2,18	2,18	
15	83,42	2,82	9,17	4,58	63,28 : 37,72
	83,77	2,73	9,17	4,34	
30	78,50	2,65	11,96	6,89	63,43 : 36,57
	79,14	2,40	11,70	6,75	
45	77,09	2,60	12,89	7,42	63,91 : 36,09
	77,38	2,49	12,96	7,17	
60	75,27	2,59	14,00	8,13	63,43 : 36,57
	75,16	2,51	14,20	8,13	
90	73,42	2,51	15,04	9,03	62,60 : 37,40
	73,79	2,36	14,96	8,89	
120	72,50	2,32	15,84	9,34	62,48 : 37,52
	72,20	2,45	15,74	9,62	
150	70,89	2,54	16,67	9,90	63,17 : 36,83
	71,72	2,24	16,57	9,47	
180	70,05	2,41	17,30	10,23	62,47 : 37,53
	69,70	2,18	17,46	10,65	
Quarzröhrchen gesäubert					
240	30,19	2,36	40,91	26,53	60,47 : 39,53
	29,54	2,72	40,83	26,91	
300	17,28	1,10	42,77	32,85	59,17 : 40,83
	17,21	----	49,32	33,47	
540	14,78	----	50,38	34,84	59,22 : 40,78
	14,71	----	50,57	34,72	

* Im Ausgangsmaterial als Verunreinigung enthalten.

1) 17a' b

t (min)	17a' (%)	17a (%)	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e
15	88,83	3,57	5,58	2,02	73,23 : 26,77
	89,47	3,41	5,21	1,91	
30	82,95	2,60	10,52	3,98	71,50 : 28,50
	81,14	3,32	10,95	4,58	
45	75,46	3,13	15,54	5,86	72,42 : 27,58
	74,34	3,80	15,81	6,05	
60	68,81	3,87	19,30	8,02	69,88 : 30,12
	68,19	3,95	19,25	8,61	
90	59,08	4,05	22,42	14,45	
	61,49	2,25	22,65	13,61	61,58 : 38,42
	59,83	2,70	23,04	14,42	
150	53,51	1,59	28,05	16,85	
	53,67	1,59	27,90	16,84	62,28 : 37,72
	53,92	2,00	27,34	16,73	
180	51,22	2,61	29,32	16,85	
	51,64	1,58	29,24	17,54	62,42 : 37,58
	50,45	1,78	29,28	18,49	
300	51,68	1,78	29,55	17,59	62,74 : 37,26
	51,54	1,50	29,49	17,46	
360	51,09	1,24	30,88	16,79	64,02 : 35,98
	49,11	1,40	31,32	18,16	
neue Lampe					
420	40,25	1,75	36,86	21,13	63,46 : 36,54
	41,64	0,97	36,36	21,03	
480	32,21	1,61	41,00	25,18	62,63 : 37,97
	32,48	1,27	41,14	25,10	
540	29,59	1,22	42,88	26,31	62,17 : 37,83
	29,88	0,71	43,29	26,13	
660	23,35	/	46,85	29,80	61,11 : 38,89
	23,23		46,91	29,85	
780	19,08		48,40	32,52	
	18,89	/	48,27	32,83	59,62 : 40,38
	18,85		48,31	32,84	
1020	16,82	/	48,71	34,47	58,53 : 41,47
	16,70		48,72	34,58	

1b) Fortsetzung

t {min}	17a' {%}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e	
1320	14,90 14,95	/	49,82 49,93	35,28 35,12	58,62	41,38
2400	12,14 12,98	/	51,25 50,81	36,61 36,21	58,36	41,64

2) 17a

0	95,24 96,30	3,30 3,07	1,47 0,63	75,24	24,76
15	80,72 80,45	11,97 12,08	7,49 7,47	61,46	38,54
30	70,34 71,33	18,13 18,19	11,53 10,48	62,26	37,74
45	61,13 61,24	23,45 23,27	15,42 15,49	60,18	39,82
60	56,70 55,77 57,39	26,53 26,87 26,60	16,77 17,36 16,06	61,45	38,55
90	45,75 45,60	32,99 33,19	21,26 21,21	60,91	39,09
120	37,74 37,84	37,25 37,39	25,01 24,76	59,99	40,01
150	32,20 31,85	40,48 40,47	27,32 27,68	59,55	40,45
180	28,02 27,15	43,04 42,69	28,94 30,16	59,20	40,80
240	19,47 19,29	47,55 47,75	32,98 32,95	59,10	40,90
300	15,45 15,35	49,57 50,15	34,98 34,50	58,93	41,07
360	11,92 11,74	51,23 51,88	36,85 36,36	58,48	41,52
420	9,98 9,69	52,25 52,27	37,77 38,04	57,96	42,04
480	8,39 8,05	53,13 53,27	38,48 38,68	57,96	42,04

2) Fortsetzung

t {min}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e
600	4,60	54,86	40,54	57,35 : 42,65
	4,00	54,91	41,09	
780	1,63	56,12	42,25	57,05 : 42,95
	1,85	55,99	42,16	
1020	1,07	56,34	42,59	56,71 : 43,29
	2,58	54,77	42,65	
2460	/	56,92	43,58	56,36 : 43,64
		56,30	43,70	

3) 1e'

0	100	0
60	90,79	9,21
	90,59	9,41
120	86,78	13,22
	87,23	12,77
180	81,59	18,41
	81,39	18,61
240	78,39	21,61
	77,98	22,02
300	75,14	24,86
	75,03	24,97
360	73,22	26,78
	73,07	26,93
420	71,90	28,10
	71,68	28,32
480	70,95	29,05
	71,07	28,93
540	70,72	29,28
	70,47	29,53
Quarzröhrchen gesäubert		
600	68,98	31,02
	68,19	31,81
660	68,44	31,56
	67,86	31,80

3) Fortsetzung

t {min}	1e' {%}	1e {%}
780	68,46	31,54
	67,86	32,14
1980	62,39	37,61
	62,37	37,63
3900	57,94	42,04
	57,19	42,81
5340	57,35	42,65
	56,48	43,52

4) 1e

0	0	100
60	13,24	86,76
	12,87	87,13
	12,63	87,37
120	20,64	79,36
	20,21	79,79
	20,20	79,80
180	25,27	74,73
	24,98	75,02
	24,38	75,62
240	28,57	71,43
	27,84	72,16
	27,88	72,12
300	34,33	65,67
	33,70	66,30
	33,74	66,26
360	37,09	62,91
	36,47	63,52
	36,80	63,20
420	38,27	61,73
	37,68	62,32
	37,77	62,23
480	39,36	60,64
	38,97	61,03
	38,71	61,29
540	40,38	59,62
	40,23	59,77
	39,79	60,21

4) Fortsetzung

t (min)	1e' (%)	1e (%)
600	40,95	59,05
	40,66	59,34
	40,54	59,46
660	42,85	57,15
	42,66	57,34
	42,36	57,64
780	45.17	54,83
	45,11	54,89
	45,09	54,91
900	46,78	53,22
	46,35	53,65
	46,24	53,76
1020	48,11	51,89
	47,40	52,60
	47,59	52,41
Quarzröhrchen gesäubert		
1200	51,21	48,79
	50,27	49,73
	50,33	49,67
1380	52,77	47,23
	52,19	47,81
	52,20	47,80
1560	53,67	46,33
	52,98	47,02
	53,10	46,90
1800	53,59	46,41
	53,59	46,41
	54,08	45,92
2040	54,84	45,16
	54,56	45,44
	54,46	45,53
3300	54,81	45,19
	54,19	45,81
	54,19	45,81

5) 1e

t {min}	1e' {%}	1e {%}
0	0	100
60	0	100
120	0	100
180	0,37	99,63
1500	3,00	97.00
	3,29	96,71

Photolysen von 1e, 1e', 17a, 17a' in der Karussel-Apparatur.

(s.S.173)

1) 17a'

t (min)	17a' (%)	17a (%) *	1e' (%)	1e (%)	1e' : 1e
0	98,8	1,2	---	---	/
15	97,8	2,2	---	---	/
30	95,9	3,3	0,3	0,5	/
45	94,8	2,6	1,4	1,1	56,0 : 44,0
60	92,4	2,3	3,1	2,2	58,5 : 41,5
90	88,1	5,7	3,7	2,5	59,7 : 40,3
120	85,5	2,1	5,6	6,8	/
150	85,4	2,0	7,6	5,0	60,3 : 39,7
180	82,2	2,8	9,3	5,7	62,0 : 38,0
240	74,0	3,7	13,5	8,8	60,5 : 39,5
300	70,0	1,8	17,7	10,5	62,8 : 37,2
360	64,9	3,5	19,0	12,6	60,1 : 39,9
420	60,3	1,6	21,4	16,7	56,2 : 43,8
480	57,5	2,5	24,2	15,9	60,3 : 39,7
540	54,1	1,4	26,9	17,6	60,4 : 39,6
600	43,2	8,6?	28,3	19,9	58,7 : 41,3
720	44,3	1,3	32,5	21,9	59,7 : 40,3
900	35,6	0,8	38,2	24,3	60,2 : 39,8
1080	30,6	0,7	41,3	27,3	60,2 : 39,8
1260	25,0	0,7	43,6	30,7	58,7 : 41,3
1440	21,5	0,7	45,8	32,0	58,9 : 41,1
1620	18,1	0,8	48,0	33,1	59,2 : 40,8
1800	16,1	---	50,1	33,8	59,7 : 40,3

* Im Ausgangsmaterial als Verunreinigung enthalten.

1) Fortsetzung

t {min}	17a' {%}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e	
2160	12,5	---	51,2	36,3	58,5	41,5
2640	7,6	---	51,5	40,9	55,7	44,3
3120	5,7	---	53,4	40,9	56,6	43,4
3600	4,4	---	51,7	43,9	54,1	45,9
4080	3,8	---	54,2	42,0	56,3	43,7
5040	2,6	---	55,3	42,1	56,8	43,2
9240	---	---			53,8	46,2
12120	---	---			54,7	45,3
16320	---	---			54,2	45,8
20700	---	---			54,1 53,9	45,9 46,1

2) 17a

0	7,4?*	91,8	0,8	---	/	
15	4,5	95,5	---	---	/	
30	4,5	95,5	---	---	/	
45	---	97,1	1,6	1,3	55,2	44,8
60	0,3	95,7	2,5	1,5	62,5	37,5
90	---	94,4	3,4	2,2	60,7	39,3
120	3,2	87,7	5,7	3,4	62,6	37,4
150	0,3	87,3	7,8	4,6	62,9	37,1
180	0,6	84,1	9,3	6,0	60,8	39,2
240	0,2	78,8	12,6	8,4	60,0	40,0
300	0,6	68,6	15,4	15,8	/	
360	1,5	66,9	19,6	12,1	61,8	38,2
420	---	64,6	21,8	13,6	61,6	38,4

* Im Ausgangsmaterial als Verunreinigung enthalten.

2) Fortsetzung

t {min}	17a' {%}	17a {%}	1e' {%}	1e {%}	1e' : 1e
480	---	60,0	24,2	15,8	60,5 : 39,5
540	1,3	54,9	26,3	17,4	60,2 : 39,8
600	---	54,4	27,1	18,5	59,4 : 40,6
720	---	45,1	33,3	21,6	60,7 : 39,3
900	---	37,9	36,2	25,8	58,4 : 41,6
1080	---	32,8	40,3	26,9	60,0 : 40,0
1260	---	26,2	43,5	30,4	58,9 : 41,1
1440	---	23,3	44,9	31,8	58,5 : 41,5
1620	---	20,3	47,5	32,2	59,6 : 40,4
1800	---	18,3	48,3	33,4	59,1 : 40,9
2160	---	13,7	50,8	35,5	58,9 : 41,1
2640	---	10,4	50,0	39,6	55,8 : 44,2
3120	---	8,1	51,6	40,3	56,1 : 43,9
3600	---	6,4	51,5	42,1	55,0 : 45,0
4080	---	5,4	53,0	41,6	56,0 : 44,0
5040	---	4,0	54,9	41,1	57,2 : 42,8
9240	---	---			54,2 : 45,8
12120	---	---			54,4 : 45,6
16320	---	---			50,8 : 49,2
20700	---	---			55,9 : 44,1 56,0 : 44,0

3) 1e'

t {min}	1e' {%}	1e {%}
0	100	0
60	99,4	0,6
180	95,6	4,4
360	90,6	9,4
540	86,8	13,2
720	81,9	18,1
900	81,3	18,7
1080	79,9	20,1
1440	76,1	23,9
1800	74,7	25,3
2160	72,2	27,8
2640	67,6	32,4
3120	64,1	35,9
3600	61,8	38,2
4080	62,1	37,9
5040	61,3	38,7
6660	60,1	39,9
9240	58,1	41,9
12120	55,9	44,1
16380	54,3	45,7
20700	55,8 55,9	44,2 44,1

4) 1e

1e' {%}	1e {%}
0	100
0,9	99,1
6,7	93,3
14,1	85,9
19,7	80,3
23,7	76,3
27,3	72,7
29,4	70,6
33,3	66,7
36,8	63,2
37,9	62,1
38,4	61,6
43,6	56,4
43,1	56,9
46,0	54,0
49,4	50,6
51,9	48,1
52,7	47,3
53,9	46,1
51,7	43,8
55,5 55,8	44,5 44,2

Thermolyse von Nitril 2c

1) T = 219,7°C.

t {s}	69a' {%}	69a {%}	2c' {%}	2c {%}	Cp* {%}	PhCN {%}
100	0,01	0,05	8,80	58,25	0,01	32,88
1000	0,09	0,06	22,47	44,36	0,02	33,01
2000	0,19	0,06	32,05	34,59	0,02	33,09
3000	0,29	0,07	38,11	28,32	0,01	33,19
4000	0,39	0,07	41,77	24,43	0,02	33,32
† 5000	0,51	0,08	43,98	22,15	0,02	33,26
7000	0,70	0,08	46,19	19,94	0,01	33,07
9000	0,92	0,09	46,71	18,94	0,02	33,33
12000	1,22	0,11	47,19	18,65	0,02	32,82
15000	1,53	0,11	46,77	18,23	0,02	33,35
68500	6,85	0,25	42,58	16,52	0,03	33,77

r^2 = 0,9975, $k_{endo} + k_{exo} = 4,9759 \times 10^{-4} s^{-1}$.
r^2 = 0,9998, $k_{Abr.}^{**} = 1,782 \times 10^{-6} s^{-1}$.
* = Cyclopentadiencarbonitril (79).
† = für die Bestimmung von k_{endo} und k_{exo} benutzte Werte.

2) T = 239,4°C.

100	0,05	0,01	14,25	52,72	0,01	32,97
900	0,49	0,06	41,88	24,47	0,01	33,10
† 1700	0,90	0,08	45,89	19,78	0,02	33,33
2500	1,36	0,11	46,06	18,87	0,01	33,58
3300	1,81	0,13	46,03	18,65	0,02	33,37
4100	2,25	0,16	45,52	18,47	0,02	33,59
5000	2,74	0,18	45,14	18,17	0,02	33,74
6000	3,29	0,22	44,81	17,96	0,03	33,68
7000	3,81	0,25	44,26	17,83	0,02	33,83

** = $k_{2c,c' \rightarrow 69a,a'}$

2) Fortsetzung.

t [s]	69a' [%]	69a [%]	2c' [%]	2c [%]	Cp [%]	PhCN [%]
9000	4,81	0,36	43,71	17,67	0,02	33,44
12000	6,39	0,45	42,16	16,97	0,04	33,99
15000	7,90	0,54	40,89	16,45	0,04	34,18

$r^2 = 0,9989$, $k_{endo} + k_{exo} = 2,2775 \times 10^{-4} s^{-1}$.
$r^2 = 0,9999$, $k_{Abr.} = 1,6230 \times 10^{-3} s^{-1}$.

3) $T = 251,1^{\circ}C$

100	0,12	0,02	18,62	42,09	0,03	39,12
900	1,13	0,10	41,52	17,65	0,03	39,76
1700	2,15	0,16	40,85	16,77	0,04	40,04
2500	3,17	0,27	40,01	16,47	0,04	40,05
3300	4,19	0,34	39,28	16,12	0,04	40,04
4100	5,26	0,39	37,98	15,59	0,05	40,72
11500	13,61	1,02	31,31	12,82	0,17	41,07

$r^2 = 0,99985$, $k_{endo} + k_{exo} = 5,0598 \times 10^{-3} s^{-1}$;
$r^2 = 0,9995$, $k_{Abr.} = 2,656 \times 10^{-5} s^{-1}$.

4) $T = 258,3^{\circ}C$

100	0,22	0,04	25,85	34,72	0,02	39,15
900	1,99	0,16	41,25	17,06	0,02	39,52
1700	3,75	0,28	39,83	16,38	0,03	39,73
2500	5,52	0,39	38,31	15,67	0,05	40,06
4000	8,59	0,60	35,56	14,60	0,08	40,57
6000	12,23	0,90	32,62	13,46	0,17	40,62
8000	15,47	1,19	29,93	12,26	0,26	40,79
10000	18,83	1,40	26,63	10,82	0,42	41,91

4) Fortsetzung.

t {s}	69a' {%}	69a {%}	2c' {%}	2c {%}	Cp {%}	PhCN {%}
12200	21,87	1,63	23,82	9,63	0,61	42,44
15000	25,09	1,85	20,96	8,48	0,90	42,72

$r^2 = 1$, $k_{endo} + k_{exo} = 9{,}1978 \times 10^{-3} s^{-1}$;
$r^2 = 0{,}9995$, $k_{Abr.} = 4{,}809 \times 10^{-3} s^{-1}$.

5) T = 271,1°C.

100	0,52	0,07	35,50	23,39	---	40,58
↑ 1000	5,51	0,46	37,41	15,78	0,06	40,78
1900	9,92	0,82	33,97	14,23	0,12	40,94
2800	14,04	1,12	30,13	12,61	0,25	41,85
4300	19,84	1,59	24,67	10,13	0,55	43,22
5200	23,73	1,33	19,06	7,62	0,82	47,45
6100	25,88	1,66	17,69	7,10	1,13	46,55
7000	26,93	2,28	18,02	7,40	1,43	43,95
9000	31,34	2,34	12,80	5,12	2,24	46,15
10000	32,00	2,72	12,37	5,06	2,68	45,17
12000	34,16	2,80	9,27	3,73	3,68	46,36

$r^2 = 1$, $k_{endo} + k_{exo} = 1{,}8808 \times 10^{-2} s^{-1}$;
$r^2 = 0{,}9958$, $k_{Abr.} = 1{,}252 \times 10^{-4} s^{-1}$.

6) T = 271,2°C.

100	0,52	0,07	38,41	23,27	---	37,73
↑ 1000	5,22	0,49	39,65	16,76	0,04	37,84
1900	9,54	0,83	35,76	15,20	0,11	38,56
2800	13,32	1,22	32,61	13,73	0,22	38,90
3700	16,88	1,52	29,11	12,15	0,40	39,94

6) Fortsetzung.

t {s}	69a' {%}	69a {%}	2c' {%}	2c {%}	Cp {%}	PhCN {%}
4600	19,83	1,79	26,43	11,06	0,59	40,30
5500	22,30	2,07	24,01	10,07	0,83	40,72
6400	25,32	2,21	20,44	8,46	1,18	42,39
9000	30,01	2,74	15,45	6,49	2,19	43,12
12000	33,20	3,28	11,07	4,66	3,52	44,27

$r^2 = 1$, $k_{endo} + k_{exo} = 2,1617 \times 10^{-2} s^{-1}$;
$r^2 = 0,9993$, $k_{Abr.} = 1,140 \times 10^{-4} s^{-1}$.

7) T = 279,3°C.

t						
100	0,91	0,11	40,74	19,47	0,03	38,75
900	8,06	0,72	35,91	15,50	0,11	39,70
1700	14,01	1,29	30,62	13,13	0,33	40,62
2500	19,11	1,73	25,56	10,93	0,67	42,00
3300	23,10	2,10	21.54	9,23	1,17	42,86
4100	26,43	2,38	17,84	7,64	1,72	43,98
4900	28,71	2,71	15,27	6,51	2,36	44,44
5700	30,46	2,92	12,91	5,49	3,12	45,10
7000	32,42	3,21	9,72	4,15	4,37	46,12

$r^2 = 1$, $k_{endo} + k_{exo} = 3,3741 \times 10^{-2} s^{-1}$;
$r^2 = 0,9999$, $k_{Abr.} = 2,088 \times 10^{-4} s^{-1}$.

8) T = 289,2°C.

100	1,81	0,19	41,79	18,43	0,02	37,75
900	14,70	1,45	30,43	13,14	0,40	39,87
1700	23,30	2,32	21,99	9,49	1,28	41,62
2500	28,77	2,95	15,71	6,73	2,60	43,24

8) Fortsetzung.

t {s}	69a' {%}	69a {%}	2c' {%}	2c {%}	Cp {%}	PhCN {%}
3300	31,59	3,47	11,54	4,97	4,23	44,20
4100	32,64	3,62	8,04	4,60	6,05	45,05

r^2 = 0,9986, $k_{Abr.}$ = 3,903 x $10^{-4}s^{-1}$.

9) T = 299,7°C.

100	3,63	0,40	39,02	17,40	0,05	39,50
900	23,48	2,45	20,73	9,16	1,60	42,58
1700	30,86	3,44	10,45	4,60	4,98	45,66
2500	31,52	3,85	5,31	2,33	8,96	48,03

r^2 = 0,9999, $k_{Abr.}$ = 8,250 x $10^{-4}s^{-1}$.

10) T = 308,6°C.

100	6,05	0,65	37,71	17,05	0,09	38,45
900	29,98	3,46	11,50	5,13	4,53	45,41
1700	29,54	4,03	3,50	1,55	11,72	49,65

r^2 = 0,9999, $k_{Abr.}$ = 1,450 x $10^{-3}s^{-1}$.

Thermolyse von Nitril 2c'.

1) T = 210,0°C.

t (s)	69a' (%)	69a (%)	2c' (%)	2c (%)	Cp (%)	PhCN (%)
100	0,01	0,04	64,70	0,55	0,01	34,70
1000	0,05	0,04	61,73	3,71	0,01	34,46
3000	0,13	0,04	57,11	8,90	0,01	33,81
6000	0,28	0,04	52,36	13,27	0,02	34,04
† 9000	0,40	0,03	49,98	15,48	0,01	34,08
12500	0,53	0,06	48,08	16,47	0,01	34,83
15500	0,70	0,06	47,68	16,59	0,01	34,95
20000	0,90	0,09	47,17	17,41	0,01	34,41
25000	1,11	0,10	46,85	17,39	0,01	34,53
32000	1,45	0,11	46,07	17,05	0,02	35,30
84000	3,89	0,23	43,84	16,20	0,02	35,82

$r^2 = 0,99996$, $k_{endo} + k_{exo} = 2,3064 \times 10^{-4} s^{-1}$;
$r^2 = 0,9987$, $k_{Abr.} = 8,573 \times 10^{-7} s^{-1}$.

2) T = 219,7°C.

100	0,01	0,03	65,01	0,94	0,01	33,98
1000	0,11	0,03	59,27	7,27	0,01	33,31
2000	0,21	0,03	54,87	11,77	0,01	33,11
3000	0,31	0,04	52,23	14,44	0,01	32,95
4000	0,42	0,06	50,33	15,93	0,01	33,25
5000	0,53	0,05	49,21	16,88	0,01	33,33
† 7200	0,74	0,06	48,17	17,88	0,01	33,13
9000	0,92	0,09	47,82	18,17	0,01	32,99
12000	1,22	0,10	47,31	18,22	0,01	33,14

2) Fortsetzung.

t {s}	69a' {%}	69a {%}	2c' {%}	2c {%}	Cp {%}	PhCN {%}
17500	1,75	0,14	47,22	18,22	0,01	32,66
18300	1,88	0,14	46,65	17,91	0,01	33,41

r^2 = 0,99998, $k_{endo} + k_{exo} = 5{,}0158 \times 10^{-4} s^{-1}$;
r^2 = 0,9959, $k_{Abr.} = 1{,}799 \times 10^{-6} s^{-1}$.

3) T = 229,8°C.

100	0,04	0,05	63,35	1,53	---	35,03
1100	0,30	0,06	52,10	12,15	---	35,39
2100	0,58	0,08	47,33	15,61	---	36,40
3100	0,84	0,08	46,03	16,70	---	36,34
4100	1,10	0,16	45,52	17,19	---	36,09
7100	1,91	0,15	44,35	16,87	---	36,71
11500	3,12	0,22	42,65	16,20	---	37,80
70000	16,02	1,00	32,92	12,40	0,17	37,49
83000	18,01	1,17	31,73	11,98	0,23	36,88
85000	19,00	1,15	30,05	11,21	0,24	38,34
95000	21,06	1,28	28,06	10,47	0,31	38,83
97000	21,47	1,28	27,57	10,26	0,34	39,07
156000	29,36	1,85	21,27	7,86	0,78	38,88
158000	29,16	1,86	21,75	8,13	0,80	38,29

r^2 = 0,99921, $k_{endo} + k_{exo} = 1{,}0898 \times 10^{-3} s^{-1}$;
r^2 = 0,9984, $k_{Abr.} = 4{,}917 \times 10^{-6} s^{-1}$.

4) T = 239,4°C.

t (s)	69a' (%)	69a (%)	2c' (%)	2c (%)	Cp (%)	PhCN (%)
100	0,06	0,03	62,07	3,69	0,06	34,09
900	0,50	0,05	49,33	16,21	0,01	33,95
† 1700	0,92	0,07	46,80	18,11	0,01	34,09
2500	1,37	0,11	45,93	18,15	0,01	34,43
3300	1,78	0,13	45,63	18,16	0,01	34,28
4100	2,17	0,18	45,48	18,20	0,01	33,97
5000	2,62	0,18	45,40	18,10	0,01	33,86
7000	3,65	0,25	44,28	17,73	0,02	34,08
9000	4,72	0,35	43,15	17,22	0,03	34,53
12000	5,47	0,40	42,27	16,93	0,03	34,90
15000	7,67	0,55	40,64	16,27	0,04	34,83
73000	28,18	2,07	22,64	8,96	0,80	37,34

$r^2 = 0,99992$, $k_{endo} + k_{exo} = 2,1962 \times 10^{-3} s^{-1}$;
$r^2 = 0,9996$, $k_{Abr.} = 9,738 \times 10^{-6}$.

5) T = 252,2°C.

100	0,16	0,05	55,76	7,63	0,01	36,39
† 900	1,28	0,11	44,40	18,21	0,02	35,99
1700	2,38	0,18	43,56	17,72	0,01	36,13
2500	3,55	0,29	42,50	17,29	0,02	36,35
3500	4,90	0,38	41,44	16,85	0,04	36,35
4400	6,13	0,46	40,41	16,51	0,04	36,45
5500	7,63	0,58	39,21	15,97	0,06	36,55
7000	9,56	0,71	37,54	15,27	0,08	36,84
9000	11,93	0,89	35,54	14,55	0,13	36,96
11000	14,26	1,08	33,51	13,70	0,17	37,29

5) Fortsetzung.

r^2 =1, $k_{endo} + k_{exo} = 5{,}3700 \times 10^{-3} s^{-1}$;
r^2 =0,9997, $k_{Abr.} = 2{,}842 \times 10^{-5} s^{-1}$.

6) T = 258,3°C.

t {s}	69a' {%}	69a {%}	2c' {%}	2c {%}	Cp {%}	PhCN {%}
↑ 100	0,22	0,04	54,62	10,86	---	34,26
1100	2,34	0,60	44,78	18,57	---	34,10
2000	3,99	0,34	43,48	18,15	0,02	34,02
3000	6,30	0,52	41,02	17,06	0,05	35,04
4000	8,20	0,66	39,39	16,42	0,07	35,26
5000	10,00	0,81	37,98	15,77	0,11	35,32
7000	13,49	1,12	34,96	14,59	0,21	35,63
10000	18,14	1,52	30,77	12,69	0,40	36,48
13000	21,79	1,85	27,61	11,44	0,63	36,67
16000	25,35	2,16	23,98	9,89	0,96	37,67
70100	39,53	4,45	3,01	0,95	12,53	39,53

r^2 = 1, $k_{endo} + k_{exo} = 8{,}3288 \times 10^{-3} s^{-1}$;
r^2 = 0,9997, $k_{Abr.} = 4{,}133 \times 10^{-5} s^{-1}$.

7) T = 271,4°C.

↑ 100	0,57	0,07	48,48	15,03	---	35,85
1000	6,54	0,39	35,44	13,57	0,05	44,00
1900	10,37	0,90	38,43	15,93	0,13	34,24
2800	15,05	1,24	33,50	13,78	0,30	36,14
3700	18,35	1,64	30,96	12,73	0,48	35,83
4600	21,69	1,96	27,80	11,16	0,73	36,65
5500	24,78	2,17	24,73	10,17	1,02	37,13
6400	29,00	2,17	19,42	7,71	1,47	40,23

7) Fortsetzung.

t (s)	69a' (%)	69a (%)	2c' (%)	2c (%)	Cp (%)	PhCN (%)
10000	35,24	2,89	13,13	5,28	3,07	40,44
13800	37,38	3,62	9,43	3,71	5,25	40,60

$r^2 = 1$, $k_{endo} + k_{exo} = 1,6643 \times 10^{-2} s^{-1}$;
$r^2 = 0,997$, $k_{Abr.} = 1,183 \times 10^{-4} s^{-1}$.

8) $T = 279,1^{\circ}C$.

100	0,97	0,11	46,19	18,69	---	34,04
900	8,50	0,75	38,88	16,41	0,12	35,34
1700	14,79	1,34	33,47	14,13	0,35	35,92
2500	19,80	1,87	28,87	12,35	0,70	36,41
3300	24,41	2,23	24,10	10,28	2,48	36,50
4100	27,37	2,67	21,40	9,05	1,90	37,61
4900	30,18	2,98	18,01	7,60	2,58	38,63
5700	32,17	3,30	15,43	6,46	3,42	39,23
7000	34,73	3,51	11,48	4,76	4,89	40,62

$r^2 = 1$, $k_{endo} + k_{exo} = 3,5216 \times 10^{-2} s^{-1}$;
$r^2 = 0,9991$, $k_{Abr.} = 1,973 \times 10^{-4} s^{-1}$.

9) T = 289,1°C.

100	1,89	0,21	45,33	19,43	0,01	33,13
900	14,47	1,42	33,76	14,63	0,41	35,31
1700	23,18	2,31	25,16	10,83	1,51	37,01
2500	29,22	2,91	18,34	7,79	2,59	39,14
3300	32,50	3,33	14,04	5,96	4,25	39,91
4100	33,75	3,68	11,59	4,62	5,88	40,48

$r^2 = 0,9998$, $k_{Abr.} = 3,660 \times 10^{-4} s^{-1}$.

10) T = 299,8°C.

t {s}	69a' {%}	69a {%}	2c' {%}	2c {%}	Cp {%}	PhCN {%}
100	3,81	0,39	42,85	18,64	0,04	34,26
900	24,81	2,64	23,16	9,97	1,69	37,72
1700	32,97	3,69	11,97	5,10	5,64	40,63
2500	33,81	4,13	6,32	2,55	9,90	43,29

r^2 = 0,9999, $k_{Abr.}$ = 7,998 x $10^{-4} s^{-1}$.

11) T = 308,5°C.

100	6,17	0,62	40,62	18,10	0,11	34,38
900	31,19	3,77	13,31	5,75	5,02	40,96
1700	31,06	4,35	4,53	1,79	12,93	45,34

r^2 = 0,9999, $k_{Abr.}$ = 1,366 x $10^{-3} s^{-1}$.

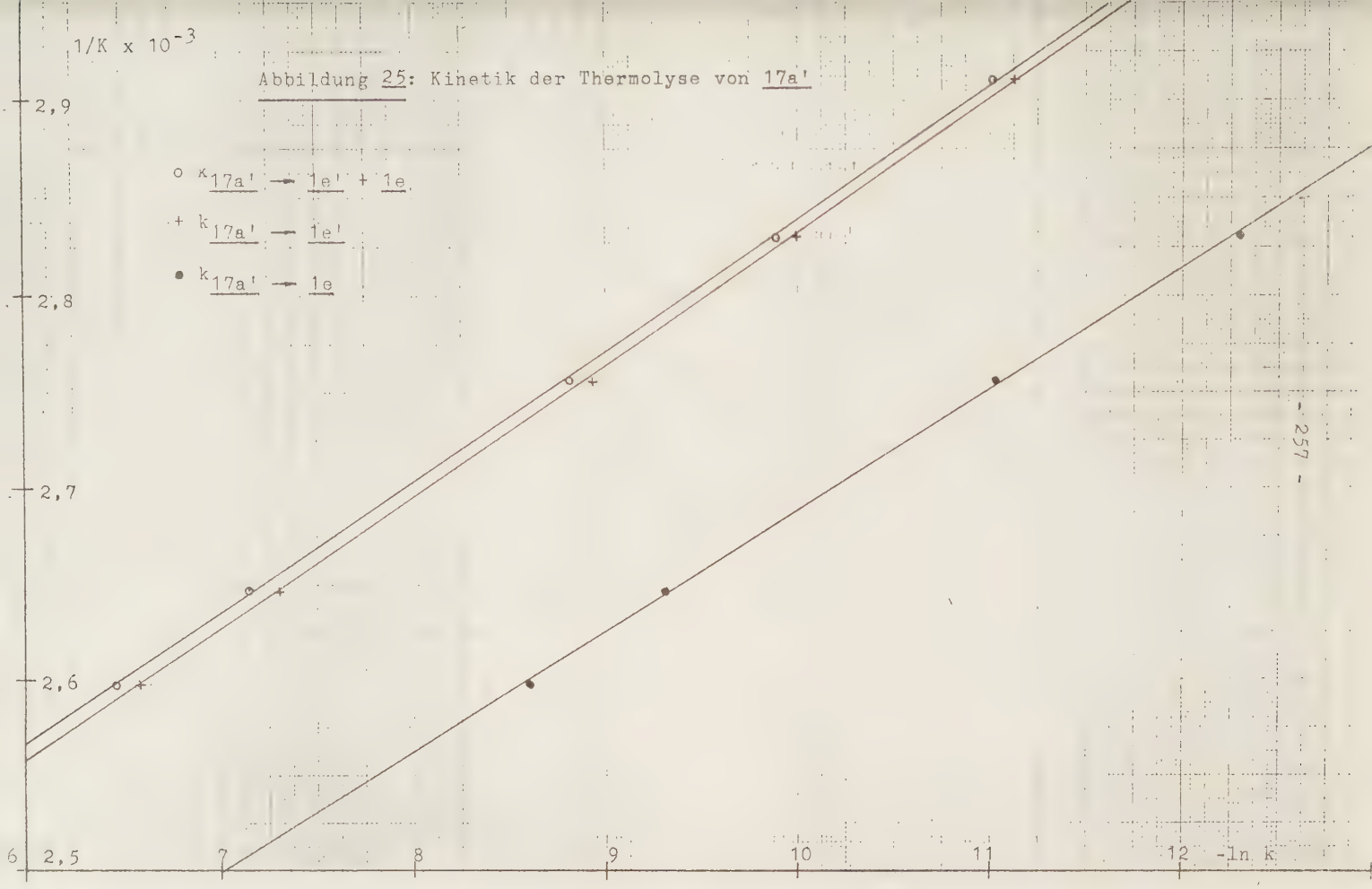


Abbildung 25: Kinetik der Thermolyse von 17a'

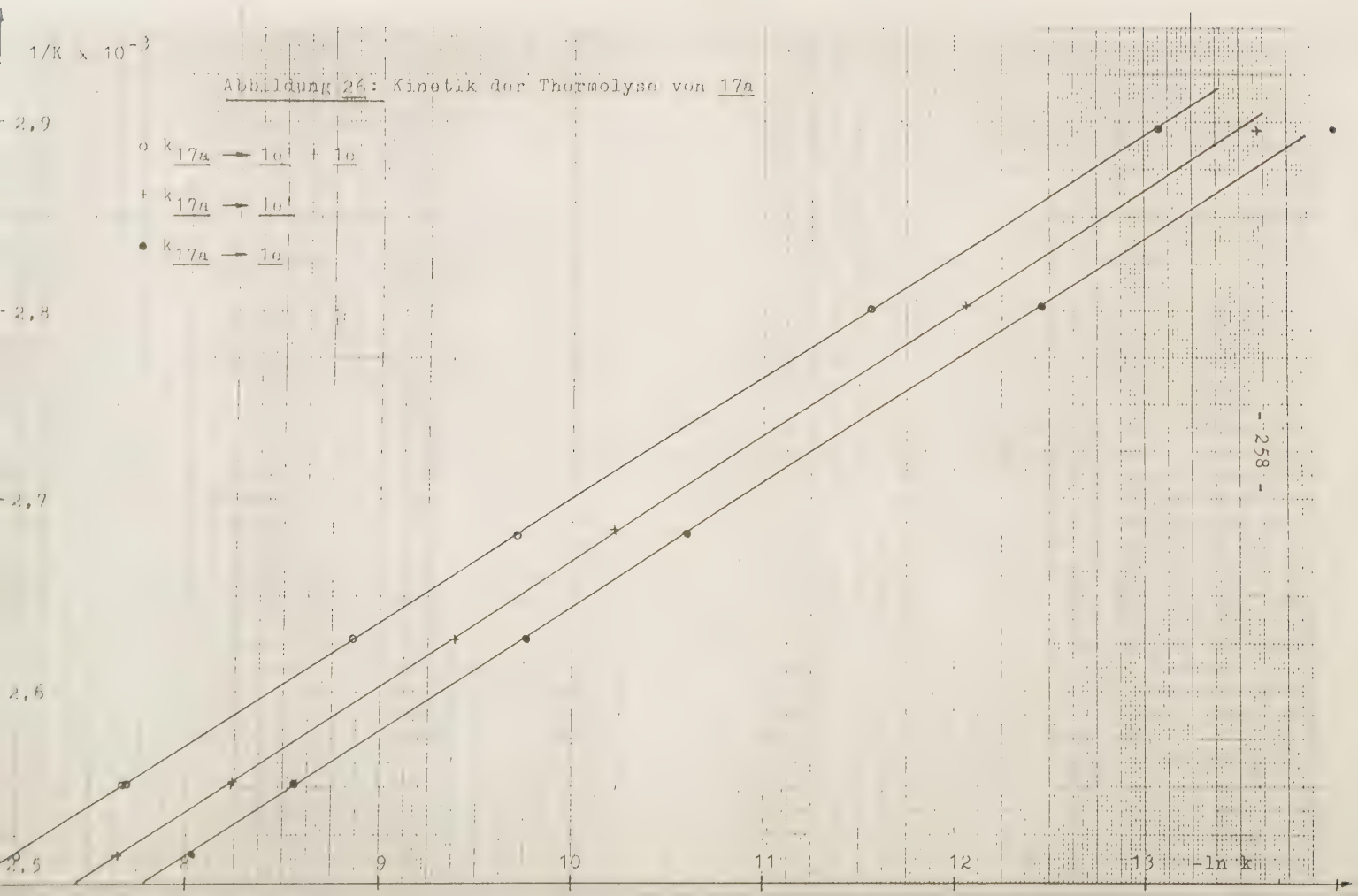


Abbildung 26: Kinetik der Thermolyse von 17a

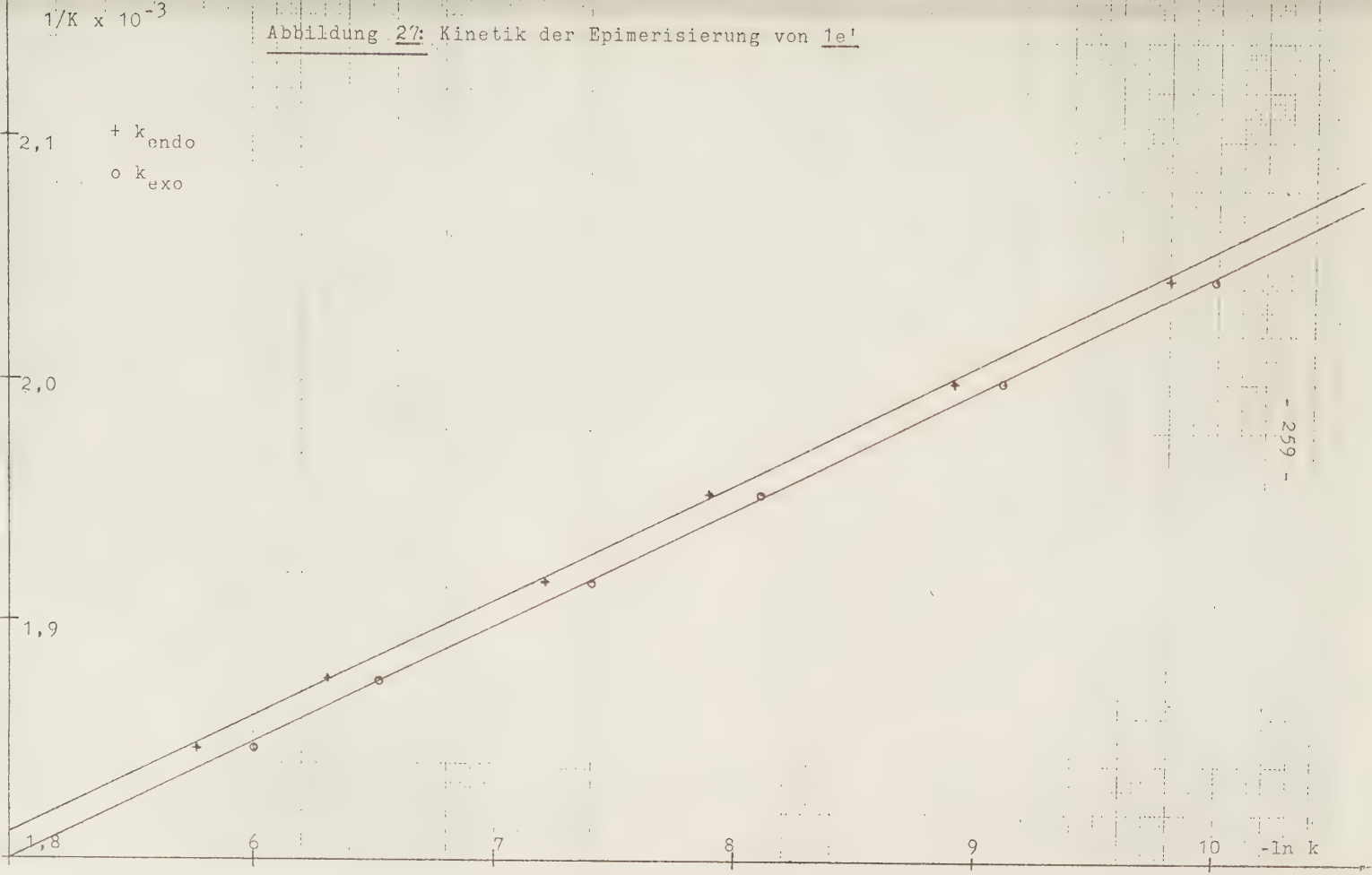


Abbildung 27: Kinetik der Epimerisierung von 1e'

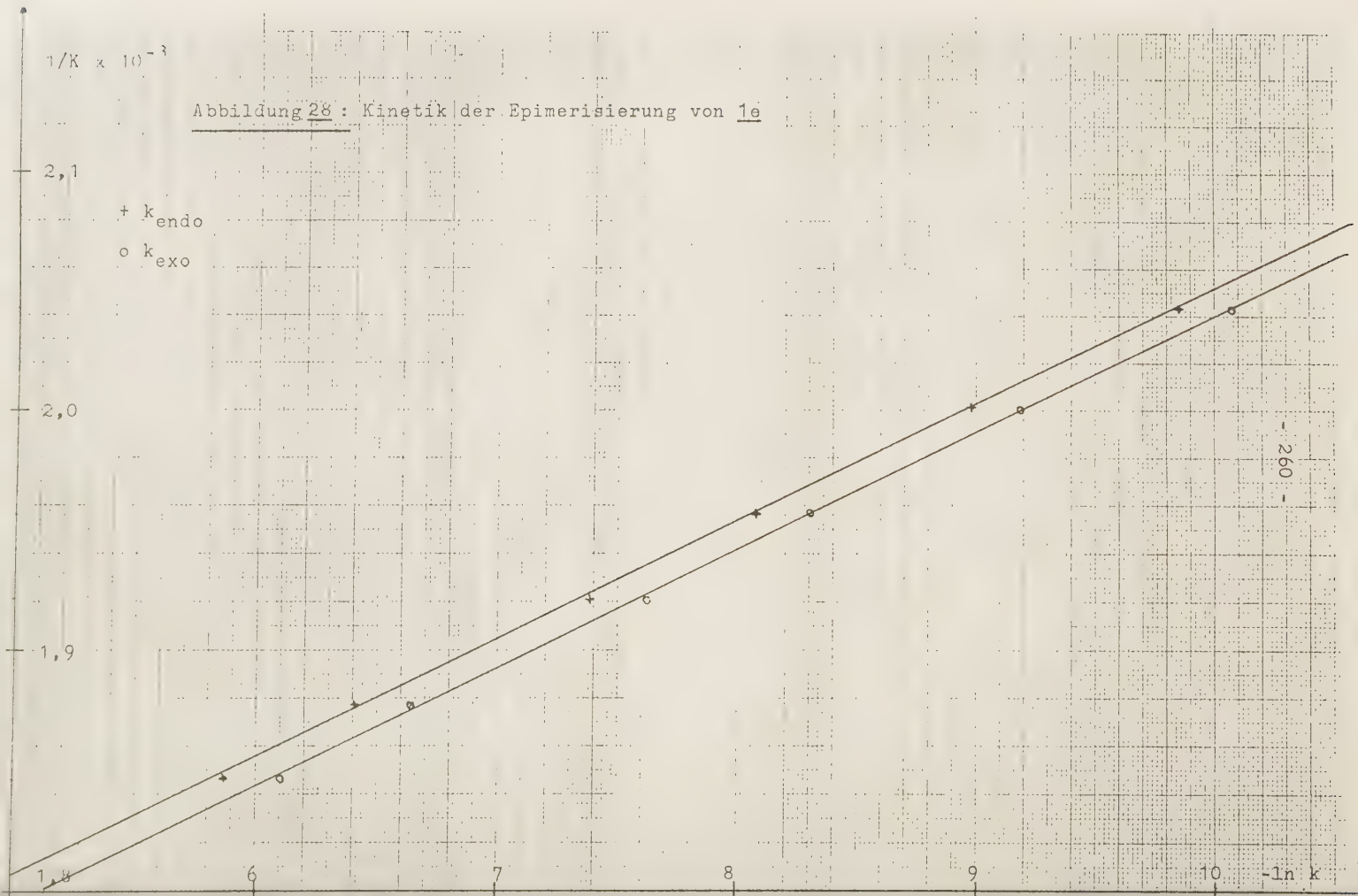


Abbildung 28 : Kinetik der Epimerisierung von 1e

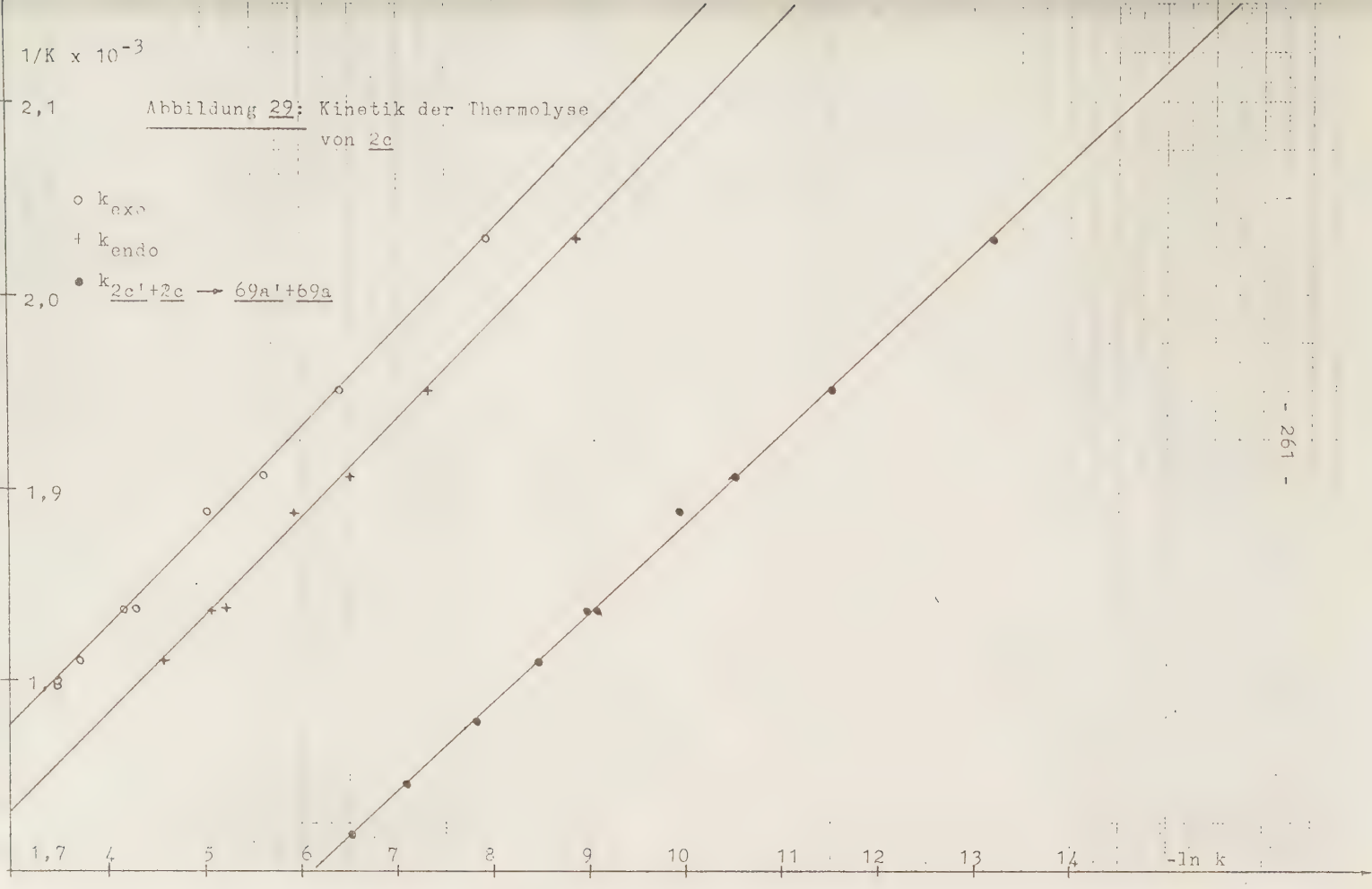


Abbildung 29: Kinetik der Thermolyse von 2c

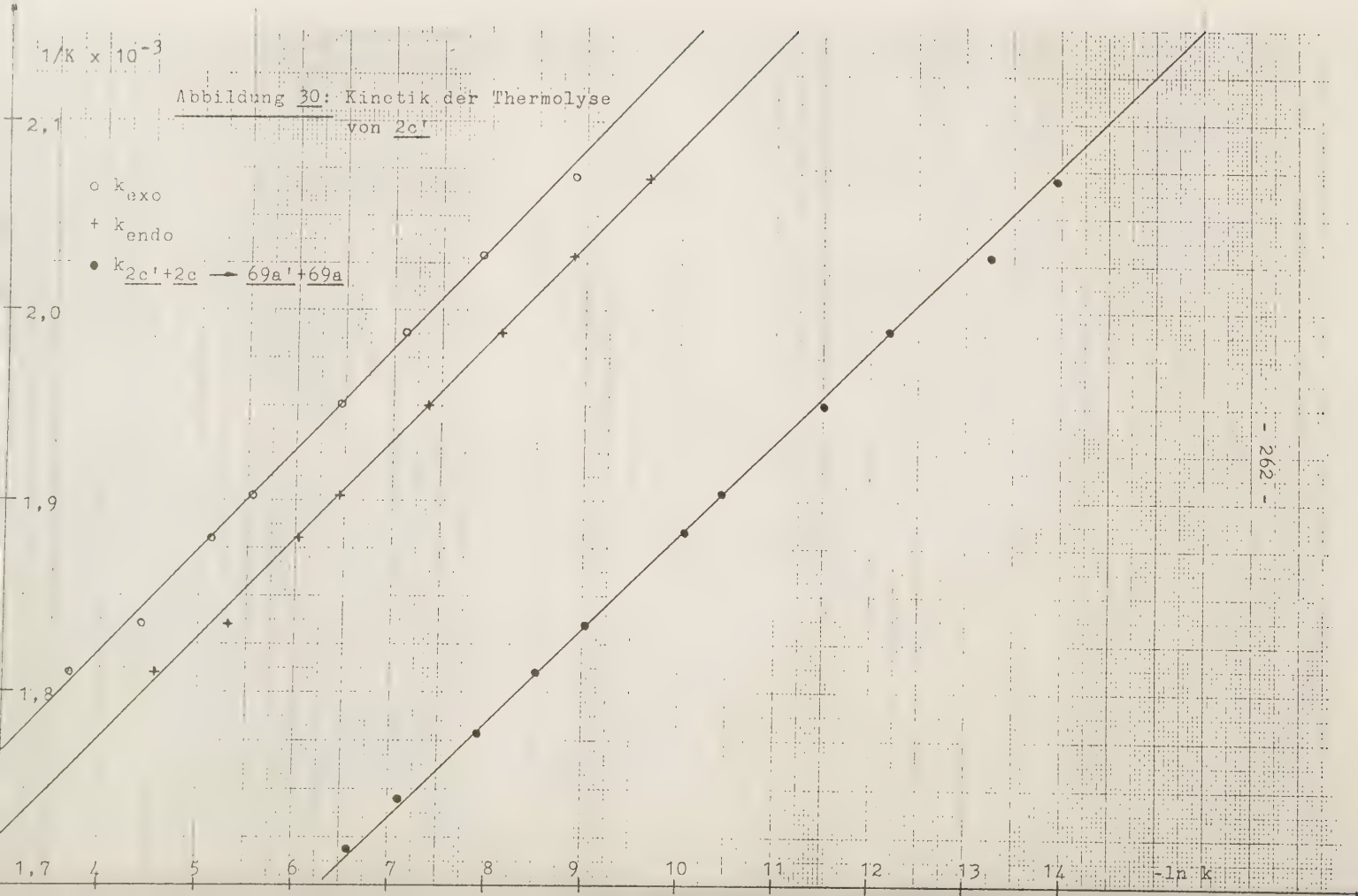


Abbildung 30: Kinetik der Thermolyse von 2c'

Simulation des Reaktionsschemas 25 (S. 102) nach dem Euler-Programm.

T = 557,05 K , vgl. Schema 25.

1) $k_1 = 1{,}19 \times 10^{-5}$,
$k_2 = 170{,}0$,
$k_3 = 6{,}37 \times 10^{-3}$,
$k_4 = 8{,}19 \times 10^{-3}$,
$k_6 = 25{,}32$,
$k_8 = 33{,}60$,
$k_{10} = 44{,}25$,
$k_{11} = k_{12} = 0$
$K_{Eq} = 0{,}766$,
$A_o = 56{,}20$,
$B_o = 43{,}80$,
$A_{Eq} = 56{,}20$,
$B_{Eq} = 43{,}80$:
A = 54,52,
B = 42,42,
A* = 1,68,
B* = 1,38.

2) wie 1) mit
$A_o = 0$,
$B_o = 100$.
A = 54,54,
B = 42,43,
A* = 1,66,
B* = 1,37.

3) wie 1) mit
$k_{11} = 2{,}5 \times 10^{-5}$,
$k_{12} = 3{,}21 \times 10^{-5}$,
$A_o = 0$,
$B_o = 100$.
A = 47,44,
B = 36,89,
A* = 8,76,
B* = 6,91.

4) $k_{11} = 3 \times 10^{-5}$,
$k_{12} = 3{,}85 \times 10^{-5}$.
A = 46,26,
B = 35,97,
A* = 9,94,
B* = 7,83.

5) $k_{11} = 2{,}8 \times 10^{-5}$,
$k_{12} = 3{,}59 \times 10^{-5}$.
A = 46,73,
B = 35,97,
A* = 9,47,
B* = 7,47.

6) wie 5) mit
$A_o = 56{,}2$,
$B_o = 43{,}8$.
A = 46,80,
B = 36,39,
A* = 9,40,
B* = 7,41.

Bei einer Temperatur von 551,25 K werden ohne Berücksichtigung einer Razemisierung durch Bruch der zentralen Cyclopropanbindung folgende Werte für A* und B* gefunden.

$k_1 = 7{,}5 \times 10^{-6}$, mit $A_o = 100$,

$k_2 = 124{,}96$, $B_o = 0$,

$k_3 = 0{,}0044$, $A_{Eq} = 56{,}0$ und

$k_4 = 0{,}0056$, $B_{Eq} = 44{,}0$ folgt:

$k_6 = 19{,}41$,

$k_8 = 26{,}16$,

$k_{10} = 34{,}00$,

$K_{Eq} = 0{,}759$,

$A_o = 56{,}00$,

$B_o = 44{,}00$,

$A_{Eq} = 56{,}00$,

$B_{Eq} = 44{,}00$.

$A = 53{,}68$, $A = 53{,}68$,

$B = 42{,}19$, $B = 42{,}19$,

$A^* = 2{,}32$, $A^* = 2{,}32$,

$B^* = 1{,}81$. $B^* = 1{,}81$.

6. Literaturverzeichnis

1. a) M. C. Flowers, H. M. Frey, J. Chem. Soc. 1961, 3547
   b) C. A. Wellington, J. Phys. Chem. 66, 1671 (1962)
2. B. M. Trost, D. E. Keely, J. Amer. Chem. Soc. 98, 248 (1976)
3. E. W. Schlag, B. S. Rabinovitch, J. Amer. Chem. Soc. 82, 5996 (1960), B. S. Rabinovitch, E. W. Schlag, K. B. Wiberg, J. Chem. Phys., 28, 504 (1958).
4. J. A. Berson in "Rearrangements in Ground and Excited States", Vol. 1, Academic Press,
5. Für zusammenfassende Darstellungen siehe z. B.
   Bamford, Tipper, "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol. 9, American Elsevier Publishing Company, New York, 1973, S. 470.
   Gutsche, Redmore, "Carbocyclic Ring Expansion Reactions", Academic Press, Inc., New York, 1968, S. 163.
   Neuere Untersuchungen: B. M. Trost, P. H. Scudder, J. Org. Chem. 46, 506 (1981);sowie dort zitierte Literatur.
6. H. M. Frey, J. Chem. Soc. 1964, 5578
7. Th. Schmidt, Dissertation Bochum, 1972
8. W, v. E. Doering, K. Sachdev, J. Amer. Chem. Soc. 97, 5512 (1975)
9. M. R. Willcott, R. L. Cargill, Progress in Physical Organic Chemistry 9, 47 (1972)
10. M. R. Willcott, V. H. Cargle, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4310 (1969)
11. L. Schmerling, J. P. Cuvisi, R. W. Welch, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2819 (1956)
12. F.-G. Klärner, F. Adamsky, Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 18, 674 (1979),
    F. Adamsky, Dissertation Bochum, 1981
13. W. R. Roth, F.-G. Klärner, H.-W. Lennartz, Chem. Ber. 113, 1818 (1980)
14. W. v. E. Doering, W. Grimme, unveröffentlicht (s. Houben-Weyl IV/3, S. 611)
15. H. Humbert, Dissertation Köln, 1968
16. R. S. Cooke, U. H. Andrews, J. Amer. Chem. Soc. 96, 2974 (1974)

17. W. v. E. Doering, E. K. G. Schmidt, Tetrahedron 27, 2005 (1971)
18. D. L. Garin, Tetrahedron Letters 1977, 3035
19. R. Hoffmann, Tetrahedron Letters 1970, 2907,
H. Günther, Tetrahedron Letters 1970, 5173
R. Hoffmann, W.-D. Stöhrer, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6941 (1971)
20. J. E. Baldwin, K. E. Gilbert, J. Amer. Chem Soc. 98, 8283 (1976)
21. M. Zeppenfeld, Dissertation Bochum, 1978
22. G. Favini, C, Rubino, R. Todeschin, J. Mol. Structure 53, 267 (1979)
23. W. R. Roth, H.-W. Lennartz, unveröffentlicht
24. N. L. Allinger, M. T. Tribble, M. A. Miller, D. H. Wertz, J. Amer. Chem. Soc. 93, 1637 (1971)
25. E. M. Engler, J. D. Andose, P. v. R. Schleyer, J. Amer. Chem. Soc. 95, 8005 (1973)
26. R. Huisgen, P. H. J. Ooms, M. Mingin, J. Amer. Chem. Soc. 102, 3951 (1980)
27. S. W. Benson et al, Chem. Rev. 69, 279 (1969)
28. H. M. Frey, R. G. Hopkins, H. E. O'Neal, F. T. Bond, Chem. Comm. 1969, 1069; H. M. Frey, R. G. Hopkins, J. Chem. Soc. B 1970, 1410
29. S. W. Benson, H. E. O'Neal, J. Phys. Chem. 72, 1866 (1968)
30. R. B. Woodward, R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); "Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie", Verlag Chemie, Weinheim/ Bergstr., 1970
31. W. R. Roth, A, Friedrich, Tetrahedron Letters 1969, 2607; A, Friedrich, Dissertation Bochum, 1972
32. S. Masamune, S. Takada, N. Nakatsuha, R. Vukov, E. N. Cain, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4322 (1969)
33. F. Scheidt, W. Kirmse, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 716
34. R. J. Roth, T. J. Katz, J. Amer. Chem. Soc. 94, 4770 (1972)
35. R. J. Roth, T. J. Katz, J. Org. Chem. 45; 961 (1980)
36. K. B. Wiberg, R. W. Ubersax, J. Org. Chem. 37, 3827 (1972), R. W. Ubersax, Doctoral Dissertation, Yale University 1969
37. A. D'yakonov, M. I. Komendantov, K. H. Fu, G. L. Korichev, J. Gen. Chem. U.S.S.R. 32, 917 (1962), s. a. Lit. 57

38. J. Meinwald, S. S. Labana, M. S. Chadha, J. Amer. Chem. Soc. 85, 582 (1963); J, Meinwald, S. S. Labana, L. L. Labana, G. H. Wahl, Jr., Tetrahedron Letters 1965 , 1789
39. M. Rey, A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 48, 1985 (1965)
40. V. Mark, U. S. Patent 2.771.470, Nov. 20, 1956
41. J. Warkentin, E. Singleton, J. F. Edgar, Can. J. Chem. 43, 3456 (1965)
42. G. Just, Ch. Simonowitch, F. H. Linolen, W. P. Schneider, U. Axen, G. B. Spero, J. E. Pike, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5364 (1969)
43. P. Dowd, Acc. Chem. Res. 5, 242 (1972)
44. E. E. van Tamelen, J. Mc Nary, F. A. Lornitzo, J. Amer. Chem. Soc. 79, 1231 (1957)
45. H. Müller, G. E. Herberich, Chem. Ber. 104, 2772 (1971)
46. D. Gotkis, J. B. Cloke, J. Amer. Chem. Soc. 56, 2711 (1934)
47. J. Hooz, S. S. H. Gilani, Can. J. Chem. 46, 86 (1968)
48. L. F. Fieser, M. Fieser, "Reagents for Organic Syntheses", Vol. I Wiley, New York, S. 189 und dort zit. Lit.; E. Vogel, F.-G. Klärner, Angew. Chem. 82, 402 (1968)
49. H.-J. Markwitz, Diplomarbeit Bochum, 1976
50. W. Grimme, L. Schuhmacher, W. R. Roth, R. Breuckmann, Chem. Ber. im Druck
51. L. A. Paquette, Synthesis 1975, 347; Acc. Chem. Res. 4, 280 (1971); Cardin, Cetinkaya, Doyle, Lappert, Chem. Soc. Rev. 2, 139 (1973)
52. C. A. Stewart, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 94, 635 (1972)
53. C. Walling, J. Peisach, J. Amer. Chem. Soc. 80, 5819 (1958)
54. E. N. Cain, R. K. Solly, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4791(1973)
55. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, II/6, Springer-Verlag 1959
56. Y.Izawa, H. Tomioka, T. Kagami, T. Sato, J. C. S. Chem. Comm. 1977, 780
57. D. L. Garin, K. O. Henderson, Tetrahedron Letters 1970, 2009; D. L. Garin, D. J. Cooke, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 33
58. H. E. Zimmermann, G. A. Epling, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3647 (1972)
59. L. Kaplan, J. S. Ritscher, K. E. Wilzbach, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2881(1966), L. Kaplan, D. J. Rausch, K. E. Wilzbach, J. Amer. Chem Soc. 94, 8638 (1972)

60. P. B. Condit, R. G. Bergmann, J. C. S. Chem. Comm. 1971, 4
61. W. T. Borden, J. G. Lee, S. D. Young, J. Amer. Chem. Soc. 102, 484 (1980)
62. S. L. Buchwalter, G. L. Closs, J. Amer. Chem. Soc. 97, 3857 (1975) und dort zitierte Lit.
63. E. Fahrenhorst, A. F. Bickel, Tetrahedron Letters 1966, 5911
64. P. K. Freeman, M. F. Grostic, F. A. Raymond, J. Org. Chem. 30, 771 (1965); E. R. Alexander, A. Mandrak, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1810 (1950)
65. J. A. Berson, N. M. Hasty, Jr., J. Amer. Chem. Soc. 93, 1549 (1971)
66. P. v. R. Schleyer, J. E. Williams, U. R. Blanchard, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2377 (1970)
67. s. z. B. D. G. Lindsay, C. B. Reese, Tetrahedron 21, 1673 (1965)
68. V. A. Mironov, A. D. Fedorovich, E. E. Mil'vitskaya, O. Y. Kovner, A. A. Akhrem, Dokl. Akad. Nauk S.S.R. 203, 347 (1972)
69. J. A. Berson, E. S. Hand, J. Amer. Chem. Soc. 86, 1978 (1964)
70. M. Schneider, B. Csacsko, J. C. S. Chem. Comm. 1977, 330
71. J. Japenga, G. W. Klumpp, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 97, 7 (1978)
72. R. L. Danheiser, C. Martinez-Davila, R. L. Auckus, J. T. Kadonaga, J. Amer. Chem. Soc. 103, 2443 (1981)
73. H. Klein, Staatsexamensarbeit Bochum, 1978
74. a) P. R. Story, J. Org. Chem. 26, 287 (1961)
b) B. Franzus, J. Amer. Chem. Soc. 98, 1241 (1976)
c) H. Tanida, Y. Hata, J. Org. Chem. 30, 977 (1965)
75. S. Yaslak, Dissertation Bochum, 1978
76. M. Bartmann, Dissertation Bochum, 1981
77. Organikum, S. 528, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1968
78. S. Winstein, J. Sonnenberg, J. Amer. Chem. Soc. 83, 3235 (1961)
79. s. z. B. V. A. Mironov, T. M. Fadeeva, O. M. Nefedov, N. N. Novitskaya, A. A. Akhrem, Bull. Acad. Sci., Chem. Div. 16, 883 (1967)
80. A. Nickon, J. F. Bagli, J. Amer. Chem. Soc. 83, 1498 (1961); C. W. Jefford, A. F. Boschung, R. M. Moriarty, J. M. Rimbault, M. H. Laffer, Helv. Chim. Acta 56, 2649 (1973)

Lebenslauf

Name:	Hans-Joachim Markwitz
geboren:	31. 5. 1948
Familienstand:	ledig
Schulbildung:	1954-1962 Volksschule in Herne
	1962-1966 Hiberniaschule in Wanne-Eickel
	1966-1969 Hibernia-Kolleg in Wanne-Eickel
	1969 Hochschulreife
Studium:	Oktober 1969 Beginn des Chemie-Studiums an der Ruhr-Universität Bochum
	1972 Vordiplom
	1975-1976 Diplomarbeit
	1976 Diplom
	1977-1980 Anfertigung einer Dissertation am Institut für Organische Chemie I der Ruhr-Universität Bochum unter Leitung von Herrn Prof. Dr. F.-G. Klärner

Druck und Verarbeitung: copy shop, darmstadt, tel. 21353